COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-SIXIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1968

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1968

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Grandeurs d'excès : densité et volume molaire de solutions binaires d'alcools aliphatiques dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mme **Claude Duboc**, présentée par M. Paul Pascal.

Pour une série de solutions binaires alcool-CCl_4, nous avons mesuré les densités d_t^{t} par la méthode pycnométrique [1] :

$t = 25^{\circ}C$ pour les alcools n-H—$(CH_2)_m$—OH avec $m = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8$, et pour le 2-propanol, le 3-méthyl-1-butanol, le 2-méthyl-1-butanol, le 3-pentanol;

$t = 25{,}9^{\circ}C$ pour les quatre butanols afin de considérer le butanol tertiaire à l'état liquide.

La densité de ces systèmes que nous écrivons d pour alléger l'écriture, est additive si l'on peut la mettre sous la forme linéaire

$$d = d_L = y_1 d_1 + (1 - y_1) d_2,$$

indice 1 pour l'alcool, indice 2 pour le solvant, y variable de composition que nous choisirons par la suite satisfaisant à la condition $0 \leq y \leq 1$; en général cette loi n'est pas suivie et nous exprimons par d_E l'écart à l'expression linéaire :

$$d = d_E + [d_2 + (d_1 - d_2) y_1] \quad \text{avec} \quad d_E = 0 \quad \text{pour } y_1 = 0 \quad \text{et} \quad y_1 = 1.$$

A partir des densités et en supposant les masses molaires additives nous calculons les volumes molaires

$$V = \frac{M}{d} \quad \text{où} \quad M = M_2 + (M_1 - M_2) x_1 \quad (x, \text{ fraction molaire})$$

pour cette grandeur il existe aussi très fréquemment un écart à l'additivité, le volume molaire d'excès V_E :

$$V_E = V - V_L = \frac{M_2 + (M_1 - M_2) x_1}{d_E + d_2 + (d_1 - d_2) y_1} - \left[\frac{M_2}{d_2} + \left(\frac{M_1}{d_1} - \frac{M_2}{d_2}\right) y_1\right].$$

Nous ne reviendrons ni sur les critères de pureté des constituants ni sur les conditions expérimentales déjà décrits [2]. En ce qui concerne le choix de la variable y, si nous considérons un mélange comme additif lorsque son volume est la somme des volumes de ses constituants alors sa densité est additive par rapport à Φ fraction volumique et son volume

molaire par rapport à x fraction molaire et entre ces deux grandeurs d'excès existe la relation

$$-\frac{(d_E)_\Phi}{d} = \frac{(V_E)_x}{V} \quad \text{avec} \quad \Phi_1 = x_1 \frac{V_1}{V_L}.$$

Lorsque $d_2 > d_1$, ce qui est le cas pour tous les systèmes envisagés, la quantité $(x_1 - \Phi_1)$ $[(d_E)_x - (d_E)_\Phi]$ est positive, de plus dans la série des alcools normaux primaires $(d_E)_x$ a même signe que $(x_1 - \Phi_1)$ par conséquent $|(d_E)_x| > |(d_E)_\Phi|$ et prendre comme abscisse la fraction molaire au

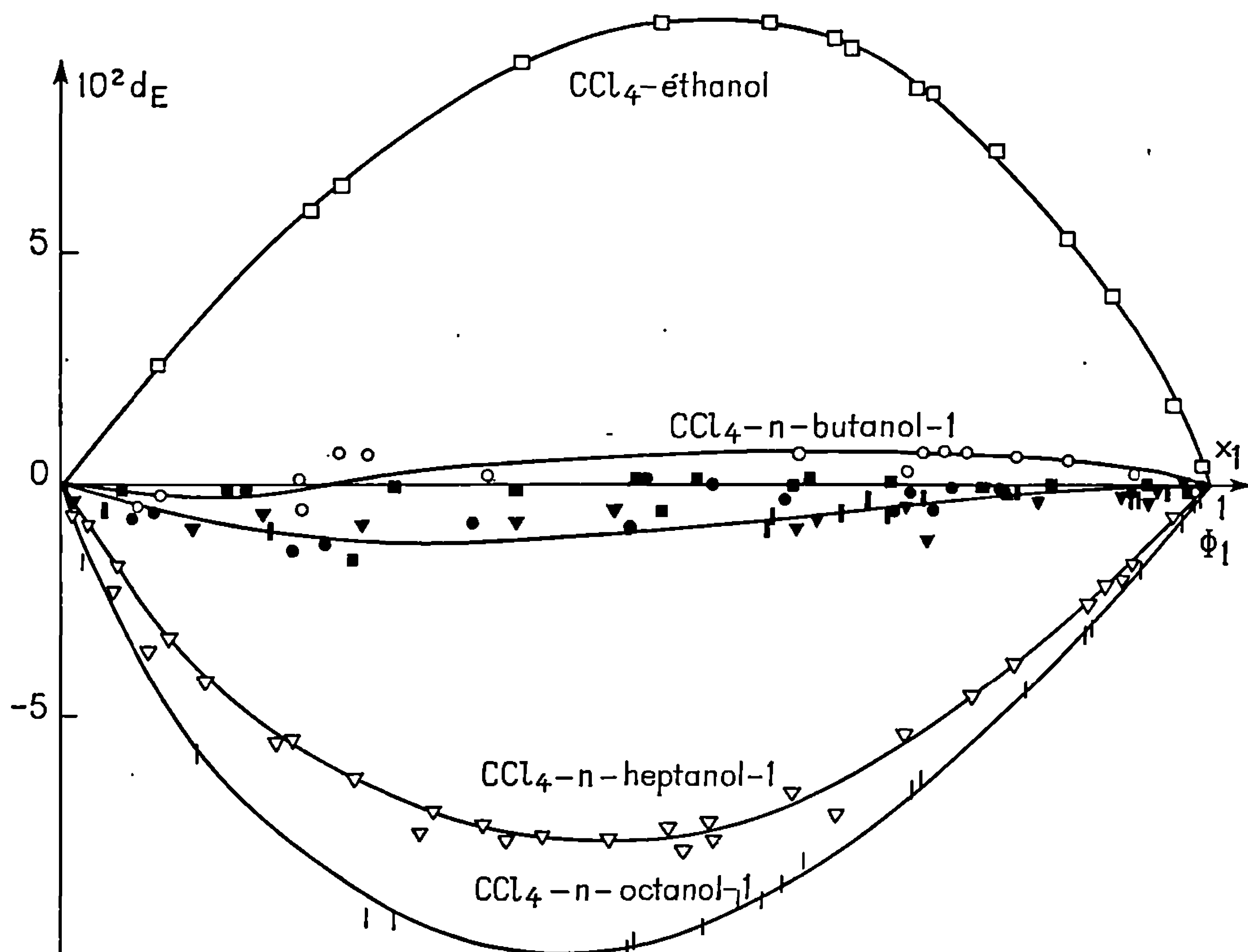


Fig. 1.
Signes blancs : $10^2\, d_E = f(x_1)$; signes noirs : $10^2\, d_E = f(\Phi_1)$.

lieu de la fraction volumique revient à dilater l'échelle des ordonnées, donc à exalter la non-idéalité du point de vue densité ce que nous voyons retracé sur la figure 1 pour quatre systèmes à 25°C.

Les courbes $V_E/V = f(x_1)$ symétriques des courbes $(d_E)\,\Phi/d$ par rapport à l'axe des abscisses vont donc être très proches de cet axe et les divers systèmes seront difficiles à distinguer tandis que le réseau de courbes $d_E/d = f(x_1)$ est étalé comme l'indique la figure 2, où l'on passe de valeurs de densités relatives d'excès positives pour les systèmes où l'alcool possède un volume molaire inférieur à celui du solvant, à des valeurs proches de zéro pour le *n*-butanol-1 dont le volume molaire diffère de 5 % de celui du tétrachlorure de carbone, à des valeurs négatives à partir du *n*-pentanol-1. Lorsque le nombre de carbones augmente dans la chaîne alipha-

tique linéaire de l'alcool, son volume molaire croît, en solution la densité d'excès extrémale décroît algébriquement, l'abscisse de l'extrémum diminue; le signe de la densité d'excès étant celui de V_{CCl_4}-V_{ROH}. Que l'ordonnée de l'extrémum dépende certainement de la valeur de cette différence se retrouve sur les résultats obtenus pour les isomères :

$$V_{2\text{-propanol}} > V_{1\text{-propanol}},$$

les butanols primaires et secondaires ont le même volume molaire à 5 °/₀₀

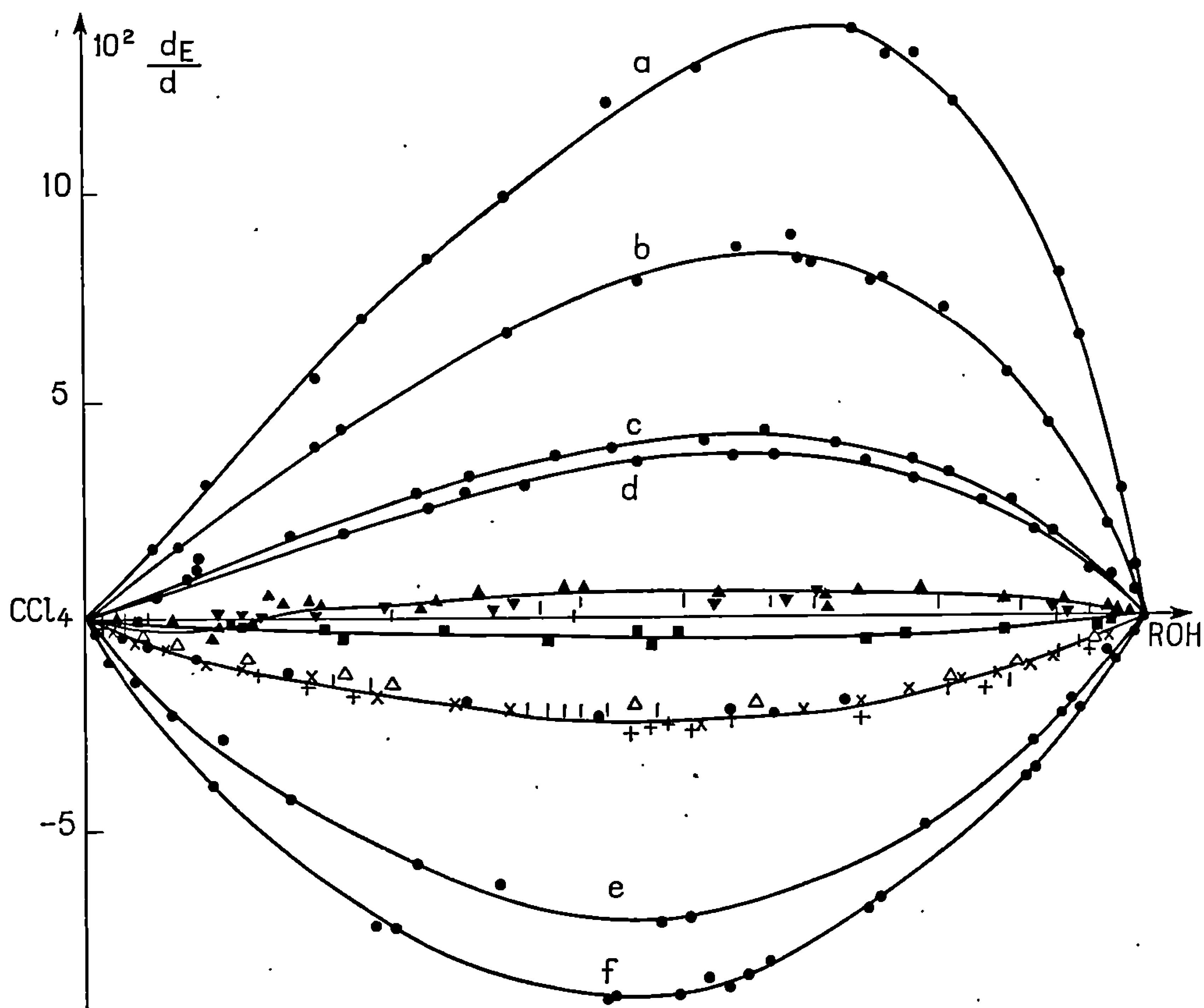


Fig. 2.

$10^2\, d_E/d = f(x_1)$: *a*, méthanol; *b*, éthanol; *c*, 1-propanol; *d*, 2-propanol; *e*, *n*-heptanol-1; *f*, *n*-octanol-1; *n*-pentanol-1 (●), méthyl-3 butanol-1 (|), méthyl-2 butanol-1 (△), méthyl-2 butanol-2 (+), 3-pentanol (×), à 25°C; *n*-butanol-1 (▲), isobutanol-(▼), *s*-butanol (|), *t*-butanol (■), à 25,9°C.

près, les pentanols envisagés conduisent à la même valeur à 7 °/₀₀ près et nous retrouvons ces indications sur la figure 2.

Les volumes molaires d'excès relatifs calculés en fonction de la fraction molaire sont inférieurs à 10^{-2}. A part l'éthanol qui engendre des valeurs compatibles avec 0, les alcools primaires normaux créent des écarts positifs puis négatifs. Au fur et à mesure que la chaîne carbonée allonge, le maximum positif augmente, l'abscisse où le volume d'excès s'annule se rapproche de 1.

Nous nous sommes alors demandé si la transformation d'abscisse inverse de celle pratiquée sur les densités conduirait à un réseau de courbes $V_E/V = f(\Phi_1)$ bien dissocié, ce que nous trouvons en effet sur la figure 3 avec existence d'une charnière pour le *n*-butanol-1 et le *n*-pentanol-1, or le volume molaire du *n*-pentanol-1 excède 10 % celui du tétrachlorure de carbone.

La progression de la forme des courbes d_E/d et V_E/V obtenue pour les alcools étudiés dans ce travail s'accorde à faire intervenir la différence

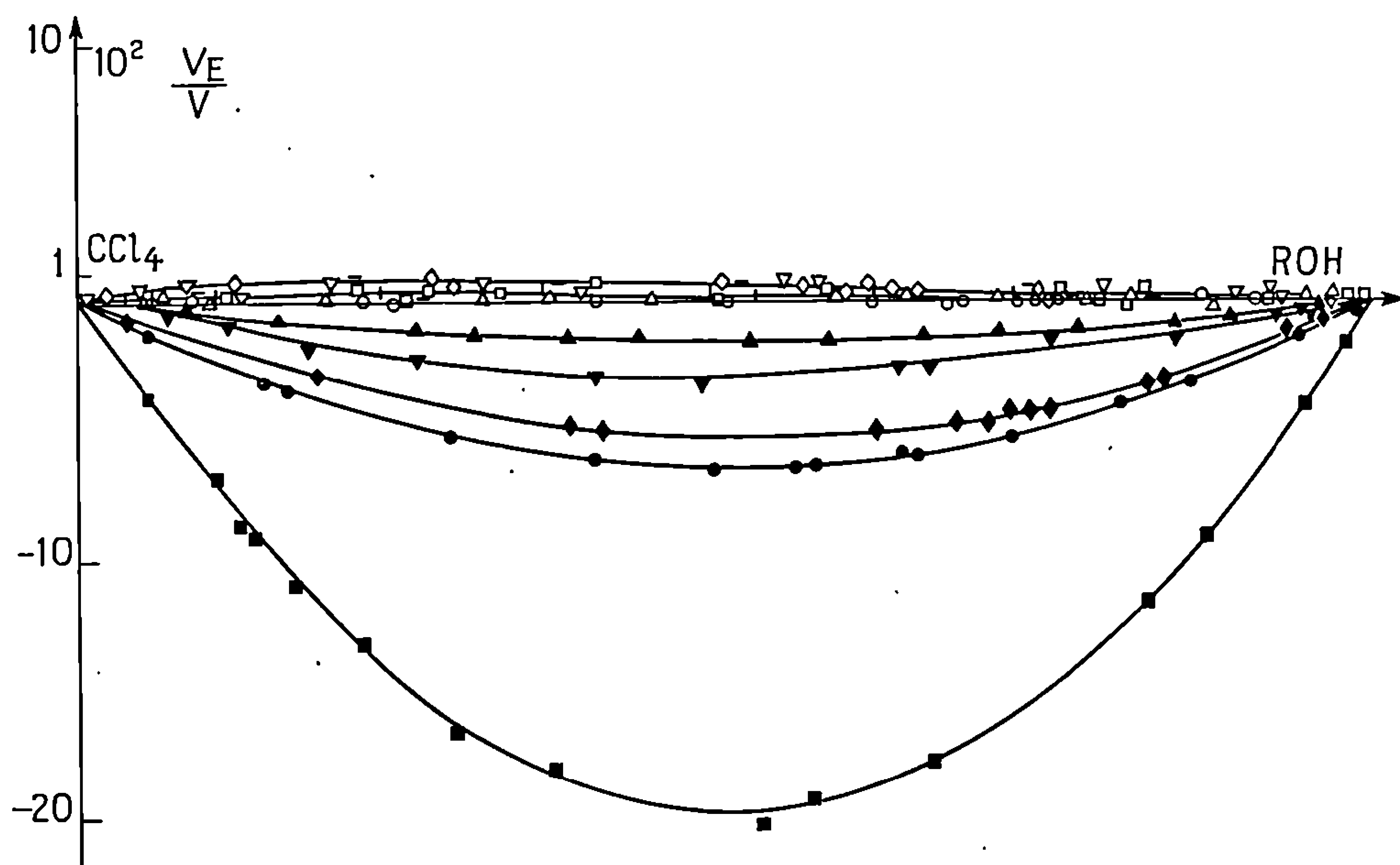


Fig. 3.

Signes blancs : $10^2\ V_E/V = f(x_1)$; signes noirs : $10^2\ V_E/V = f(\Phi_1)$; méthanol (□ ■), éthanol (○ ●), propanol-1 (△ ▲), *n*-butanol-1 (— —), *n*-pentanol-1 (| |), *n*-heptanol-1 (▽ ▼), *n*-octanol-1 (◇ ♦).

des valeurs des volumes molaires des corps purs dans la décomposition de toute grandeur d'excès en deux termes non indépendants et compétitifs [4] : le terme géométrique et celui d'interaction fort complexes dans le cas de l'autoassociation par pont hydrogène puisqu'en perpétuelle variation [5] lorsque la concentration change.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) V. MATHOT et A. DESMYTER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 782.
(2) H. BRUSSET, C. DUBOC et A. M. COPPEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1966, p. 1203.
(3) J. CHEVALLEY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1672.
(4) J. NYVLT et E. ERDOS, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 1229.
(5) A. E. LUTSKII et E. M. OBUKHOVA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 1964.

(Faculté des Sciences de Paris et Centre de Recherche de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Oxydation catalytique des butènes sur* V_2O_5-MoO_3. Note (*) de MM. **Michel Blanchard** et **Jean-Claude Delgrange**, transmise par M. Paul Pascal.

L'oxydation catalytique des butènes par l'air, à 400°C, et sur un catalyseur V_2O_5-MoO_3, s'effectue, au minimum, selon quatre réactions parallèles : l'une est la combustion directe en anhydride carbonique, les deux autres donnent comme produits primaires, de la méthacroléine et de la méthyléthyleétone, la dernière, enfin, est l'oxydation en acide maléique. Le butène-1 et les butènes-2, ont une réactivité semblable, et les produits sont les mêmes quelle que soit l'oléfine oxydée.

Pour connaître les produits formés dans l'oxydation catalytique des butènes par l'air, nous avons entrepris une étude sur un catalyseur mixte V_2O_5-MoO_3 à 400°C, en réalisant des temps de contact faibles, permettant de saisir les intermédiaires éventuels.

Cette oxydation a été effectuée dans un réacteur en « pyrex », avec un mélange air-butène contenant 3 % d'oléfine et sur un catalyseur mixte V_2O_5-MoO_3 à 24 % de MoO_3, déposé sur une alumine α non poreuse et inactive [1]. Deux séries de manipulations ont été réalisées, l'une utilisant du butène-1, et l'autre un mélange de butène-2 (64 % de *cis* et 36 % de *trans*).

Le taux de transformation global de l'hydrocarbure, est proportionnel au rapport m/F (m est la masse d'oxydes en grammes et F le débit de butène en mole.h^{-1}), et de la pente de cette droite, qui reste bien constante quand on fait varier la quantité de catalyseur (262 et 130 mg), on déduit l'activité spécifique. Nous avons trouvé des valeurs sensiblement égales pour chacune des deux séries de manipulations :

$$a_1 = 19,6 \text{ moles.h}^{-1}.\text{g}^{-1} \text{ (butène-1)} \quad \text{et} \quad a_2 \doteq 17,8 \text{ moles.h}^{-1}.\text{g}^{-1} \text{ (butènes-2)}.$$

La réaction s'accompagne d'isomérisation du butène-1 en butène-2 (et *vice versa*), sans qu'on atteigne l'équilibre mais en aucun cas on ne trouve d'isobutène dans la phase gazeuse : ces isomères sont comptés comme des produits de la réaction, dans le calcul du taux de transformation.

Les acides maléique et acétique sont dosés dans la phase aqueuse obtenue dans un premier condenseur, situé à la sortie du réacteur, et qui les recueille en totalité. Les produits neutres carbonylés qui sont qualitativement les mêmes quelle que soit l'oléfine oxydée, sont trappés

dans une série de pièges à azote liquide, et repris par un volume mesuré de toluène. Une série de chromatographies préparatives à 90°C, sur une colonne garnie de reoplex permet de les séparer, et de les identifier (spectres de R. M. N.).

On met ainsi en évidence, l'existence de deux composés en C_4 : méthyléthylcétone, 1 et méthacroléine, 2, puis celle de composés plus dégradés : acroléine, 3; acétone, 4; éthanal, 5 et méthanal, 6. Il y a en outre, deux autres produits mais à l'état de traces, et nous n'avons pas trouvé de crotonaldéhyde.

Ces analyses permettent de mesurer la sélectivité initiale de cette réaction pour chacun des produits contenant quatre atomes de carbone, par la

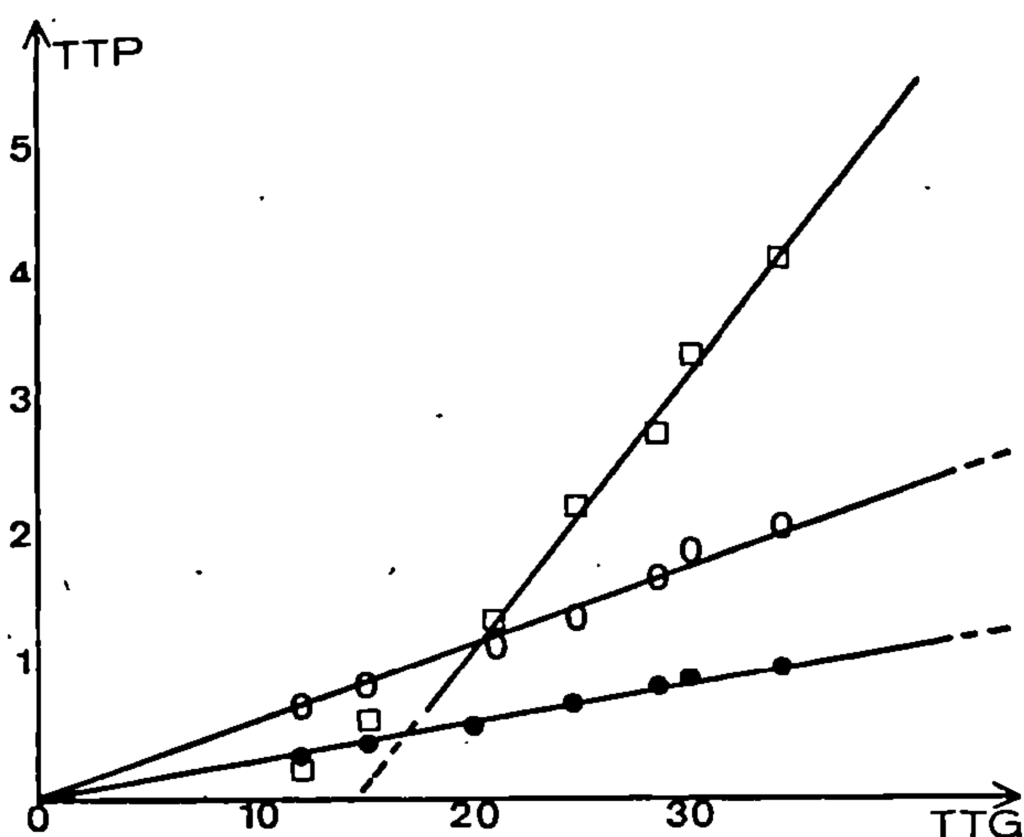


Fig. 1. — Sélectivités dans l'oxydation du butène-1.

□ acide maléique;

● méthyléthylcétone;

○ méthylacroléine.

pente de la droite : taux de transformation du butène en produit (T. T. P.) en fonction du taux de transformation global de l'hydrocarbure (T. T. G.); les droites sont représentées sur les figures 1 et 2.

On constate que pour l'acide maléique, la sélectivité est sensiblement de 15 % [4], mais la droite extrapolée ne passe pas par l'origine. Pour la méthyléthyleétone, 1, et la méthacroléine, 2, les sélectivités sont respectivement de 3 et 6 % à partir du butène-1, 7,8 et 6,7 % à partir des butènes-2; les droites passent par l'origine.

En outre, aucun des deux composés carbonylés précédents, ne s'oxyde en acide maléique, dans les mêmes conditions (pression partielle, catalyseur,

temps de contact). La méthylacroléine s'oxyde en acroléine, acétone, éthanal, acide acétique, oxyde de carbone et anhydride carbonique; la méthyléthyleétone est dégradée, en méthylvinyleétone, butanedione-2.3, éthanal, acide acétique, oxyde de carbone et anhydride carbonique.

Ces résultats, différents de ceux obtenus précédemment sur V_2O_5 [2] seul précisent le schéma proposé pour l'oxydation des butènes [3]; celle-ci se fait à partir d'un même complexe adsorbé quel que soit le butène initial, et par un minimum de quatre réactions parallèles : l'une est une dégradation directe en anhydride carbonique (toujours présent même pour des temps de contact faibles); deux autres donnent respectivement de la méthyléthylcétone et de la méthacroléine, dégradées ultérieurement en

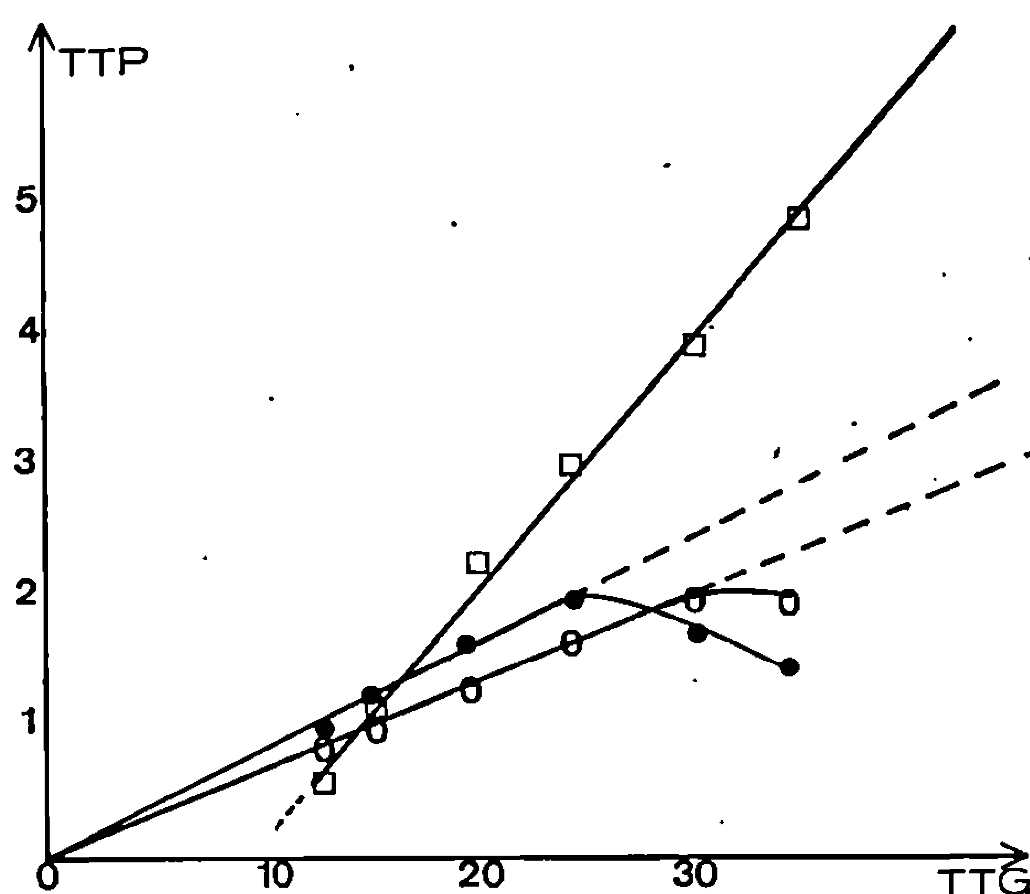


Fig. 2. — Sélectivités dans l'oxydation des butènes-2.

□ acide maléique;
● méthyléthyleétone;
○ méthylacroléine.

acide acétique et composés carbonylés inférieurs, par une suite de réactions qu'il nous reste encore à préciser.

La dernière est l'oxydation en acide maléique, se faisant par un intermédiaire que nous n'avons encore pu saisir dans nos conditions expérimentales.

(*) Séance du 6 décembre 1967.
(1) Fournie par la Compagnie des Meules Norton.
(2) R. H. Bretton, Shen Wu Wan et B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 594.

([3]) A. L. TSAILINGOL'D, F. S. PILIPENKO, G. A. STEPANOV et I. YA. TYURYAEV, *Neftekhimiya*, 6, (3), 1966, p. 367.

([4]) M. BLANCHARD et J. C. DELGRANGE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1231.

(*Service de Chimie appliquée et Chimie de la Houille, Faculté des Sciences de Lille*, B. P. 36, *Lille, Gare-Nord* et *Laboratoire de Chimie XI, Faculté des Sciences de Poitiers, route de Chauvigny, Vienne.*)

SPECTROCHIMIE. — *Étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers quelques dérivés fluorés des hydrocarbures aliphatiques.* Note (*) de MM. Louis Marsigny, Joseph Lebreton, Jacques Ferran et René Lagrange, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers un courant d'hélium contenant des traces de dérivés fluorés des hydrocarbures aliphatiques, permet l'observation, entre 2 200 et 4 600 Å, et en émission, d'un très grand nombre de bandes attribuées à la molécule CF_2.

Introduction. — Au cours d'une précédente étude de la décharge électrique haute tension, réalisée à travers quelques dérivés fluorés du benzène, un certain nombre d'émissions avaient été observées. Une étude postérieure nous révélait qu'elles étaient dues, pour un certain nombre

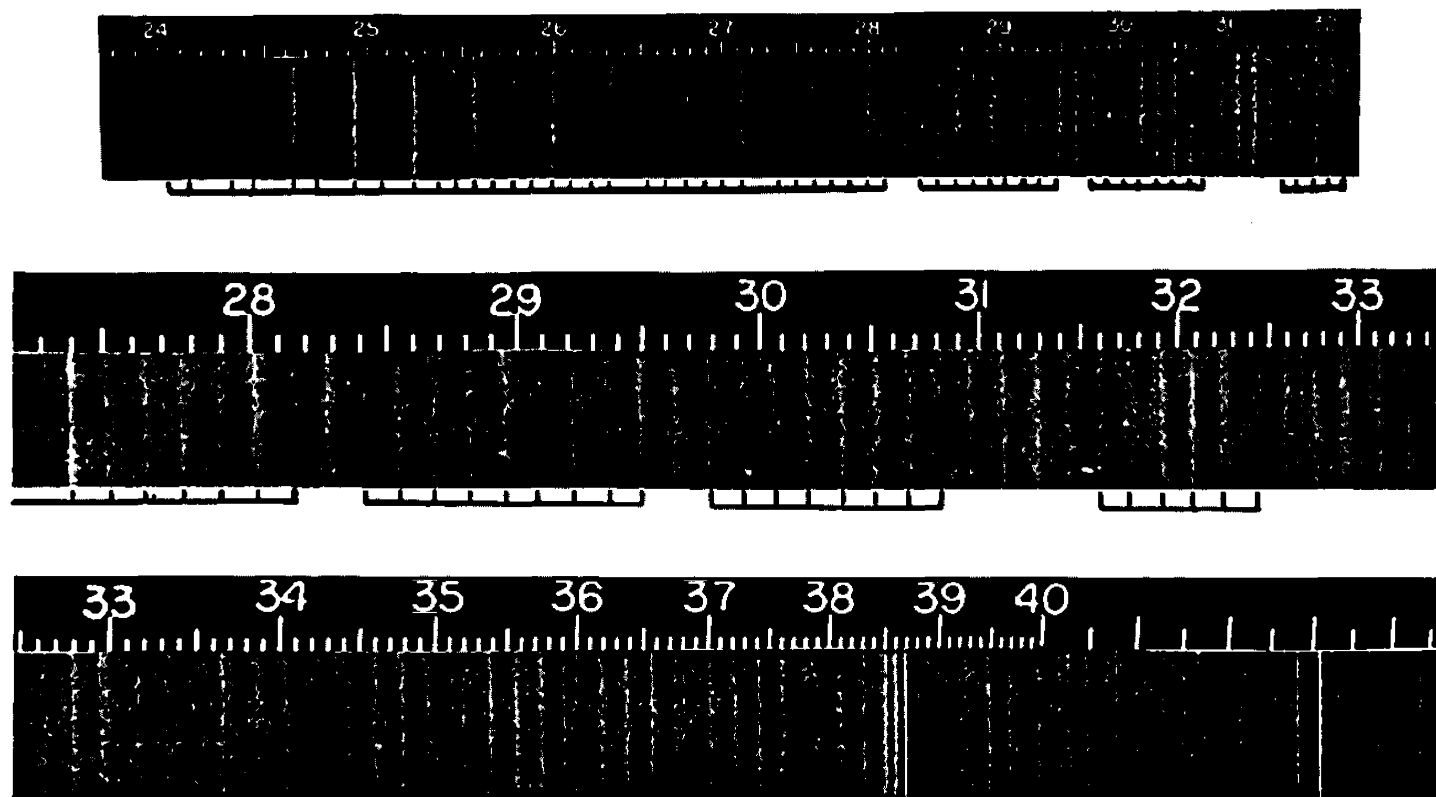


Fig. 1. — Spectre des émissions observées entre 2 300 et 4 600 Å.
Nota. — Les bandes déjà connues ont été pointées.

d'entre elles, aux émetteurs CO et CO^+. Ces molécules se sont sans doute formées à partir des impuretés contenues dans les produits employés ([1]).

Utilisant un tube du type « Schüler », décrit précédemment, nous avons repris notre étude à partir des dérivés fluorés d'hydrocarbures aliphatiques, en modifiant sensiblement les conditions expérimentales ([2]).

Parmi les produits de grande pureté que nous avons mis en œuvre, $CH_2=CF_2$, CH_2F_2, CHF_3, le fluoroforme est celui qui permet d'obtenir les meilleurs résultats.

Mode opératoire. — L'hélium, introduit à la partie supérieure du tube de Schüler, sous une pression voisine de 1 mm de mercure est soumis

à l'action de la décharge électrique haute tension alternative (6 000 V; 0,5 kVA) tandis que le produit fluoré est introduit à la partie inférieure du tube, à l'état de traces.

L'observation du phénomène lumineux est effectuée de part et d'autre du tube de Schüler à l'aide d'un spectrographe de grande dispersion (« Hilger Large Quartz »), d'une part, d'un spectrographe de moyenne dispersion (Hilger Medium Quartz), d'autre part.

Le phénomène a été enregistré sur plaques « Kodak OaO » et « Ilford HPS ».

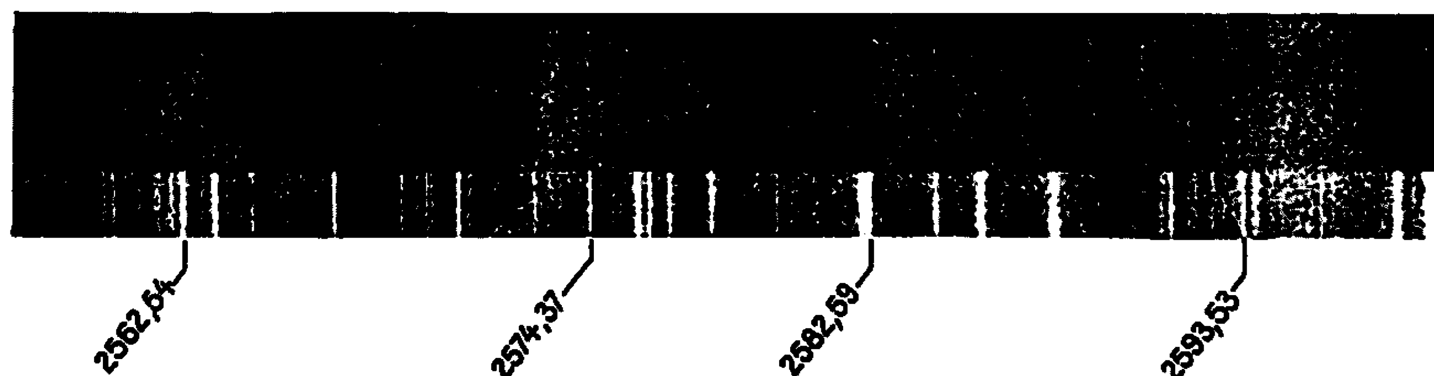


Fig. 2. — « Structure K » et « structure J » de quelques bandes.

Description du spectre. — Deux types différents d'émissions sont observés (*fig.* 1).

1° Entre 2190 et 2 400 Å, une quinzaine de bandes floues, dégradées vers l'ultraviolet lointain, dont les longueurs d'ondes des têtes apparentes sont indiquées par le tableau suivant :

2 195 Å	2 257 Å	2 311,5 Å
2 206 »	2 268 »	2 322 »
2 217,5 »	2 277 »	2 331 »
2 227 »	2 287,5 »	2 342 »
2 245 »	2 298 »	2 353 »

2° Entre 2 340 et 4 600 Å, nous observons un très grand nombre de bandes dégradées vers le rouge, dont un certain nombre a déjà été signalé par Venkateswarlu, entre 2 400 et 3 250 Å ([3]). Cet auteur signale en outre, entre 3 200 et 3 800 Å, la présence d'un certain nombre de bandes faibles qu'il attribue à un autre système d'émission. Nous avons nous-mêmes observé ces bandes, mais avec une structure relativement bien définie et une intensité comparable à celle des émissions qui précèdent.

En outre, nous observons au-delà de 3 800 Å, jusqu'à 4 600 Å, la présence d'un grand nombre de bandes dont la structure et l'intensité, comparables à celles des émissions précédemment décrites, nous permettent de penser qu'elles peuvent être attribuées au même émetteur.

Signalons enfin que la « structure K » est très nettement observée pour une vingtaine de bandes, comprises entre 2 450 et 2 900 Å, parmi lesquelles certaines présentent également la « structure J » (*fig.* 2).

Conclusion. — Étant donnée la non-observation de la « structure K » ou de la structure fine des émissions comprises entre 2 200 et 2 400 Å, il nous est difficile d'en désigner l'émetteur.

Par contre, en ce qui concerne les émissions dégradées vers le rouge, comprises entre 2 350 et 4 600 Å, il apparaît qu'elles peuvent être, dans leur ensemble, attribuées à l'émetteur CF_2.

Nous avons entrepris une analyse vibrationnelle destinée à classer les bandes nouvelles et une étude particulière de la structure K d'un certain nombre de bandes dont les résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) L. Marsigny et J. Ferran, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 109.

(2) G. Pannetier, P. Deschamps, L. Marsigny, N. Luquet et J. Guillaume, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1142.

(3) P. Venkateswarlu, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 676.

(4) J. L. Margrave et K. Wieland, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1552.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Faculté des Sciences d'Orléans, Tours-Grandmont, Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique des conditions et des effets des traitements thermiques appliqués à deux aciers inoxydables austéno-martensitiques à durcissement secondaire.* Note (*) de MM. **Rinaldo Campos Soarès**, **Guy Murry** et **Guy Henry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse dilatométrique absolue et différentielle permet d'étudier les modifications structurales qui se produisent dans un acier au cours d'un traitement thermique [(1), (2)]. Son application à l'étude des aciers inoxydables austéno-martensitiques à durcissement structural conduit à une bonne compréhension du rôle des différents traitements thermiques appliqués à ces aciers.

Nous nous proposons dans cette Note de montrer que la dilatométrie permet de définir le rôle précis et les conditions optimales de chacune des opérations réalisées au cours du traitement thermique de deux aciers inoxydables austéno-martensitiques à durcissement secondaire ayant la composition suivante :

A : C, 0,15; Mn, 1,05; Si, 0,24; Cr, 15,5; Ni, 4,9; Mo, 2,5; N, 0,12.

B : C, 0,08; Mn, 0,70; Si, 0,74; Cr, 14,9; Ni, 7,0; Mo, 2,14; Al, 1,05.

Nous avons utilisé à cet effet un dilatomètre absolu (3) un dilatomètre différentiel Chévenard et un dilatomètre différentiel à très haute sensibilité.

Austénitisation et trempe. — La mise en solution du carbone est pratiquement totale dès que la température de maintien atteint ou dépasse 1000°C. Les enregistrements dilatométriques absolus réalisés au cours du refroidissement qui suit cette austénitisation, refroidissement qui a été poursuivi jusqu'à — 196°C, ne présentaient pas d'anomalie de dilatation, ce qui montre que le point M_s de ces deux nuances est situé, dans ces conditions, à température inférieure à — 196°C et que leur structure est austénitique. L'examen micrographique révèle la présence d'une certaine quantité de ferrite δ.

Déstabilisation. — Ce traitement doit provoquer une précipitation de carbure de chrome et corrélativement un appauvrissement en chrome et en carbone de l'austénite qui élève donc la température du point M_s de cette dernière. Des éprouvettes préalablement austénitisées à 1050°C et trempées à l'huile ont été portées et maintenues pendant 30 mn dans un dilatomètre absolu à des températures comprises entre 750 et 1000°C, puis refroidies jusqu'à — 196°C. Les courbes enregistrées au refroidissement présentent une anomalie traduisant l'intervention d'une transformation martensitique. Certaines des courbes relatives à l'acier A (*fig.* 1) révèlent l'existence d'une autre transformation de faible amplitude qui précède la transformation martensitique lorsque la température maximale atteinte ne dépasse pas 850°C. Nous supposons que l'existence de ces deux anomalies

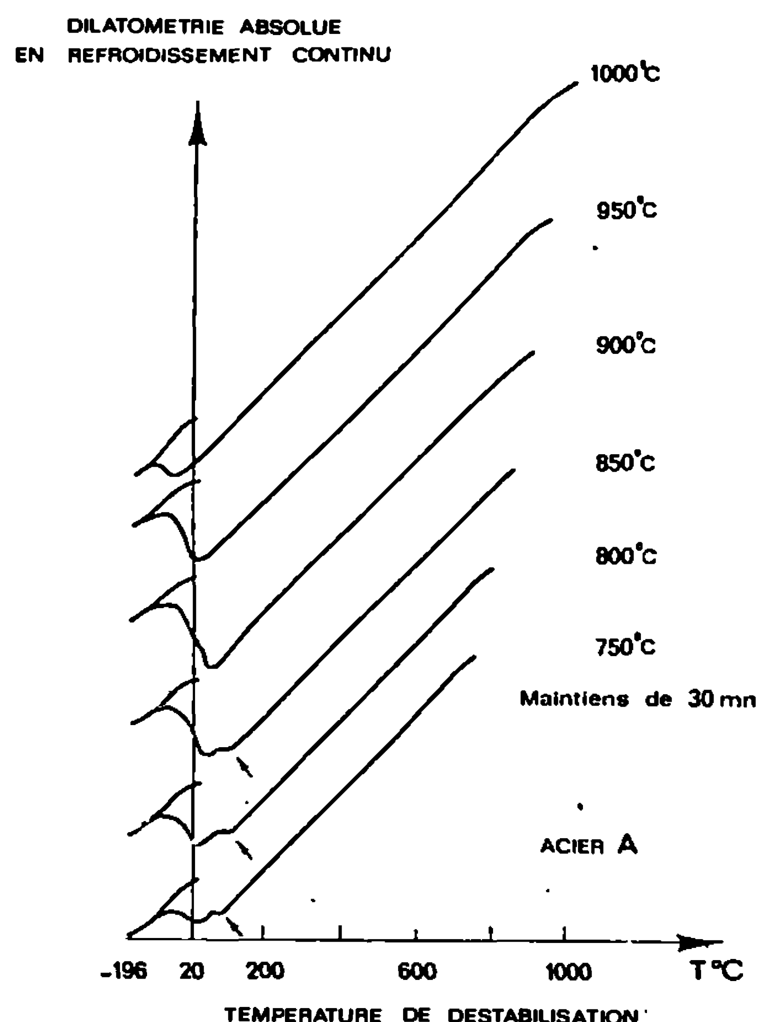


Fig. 1.

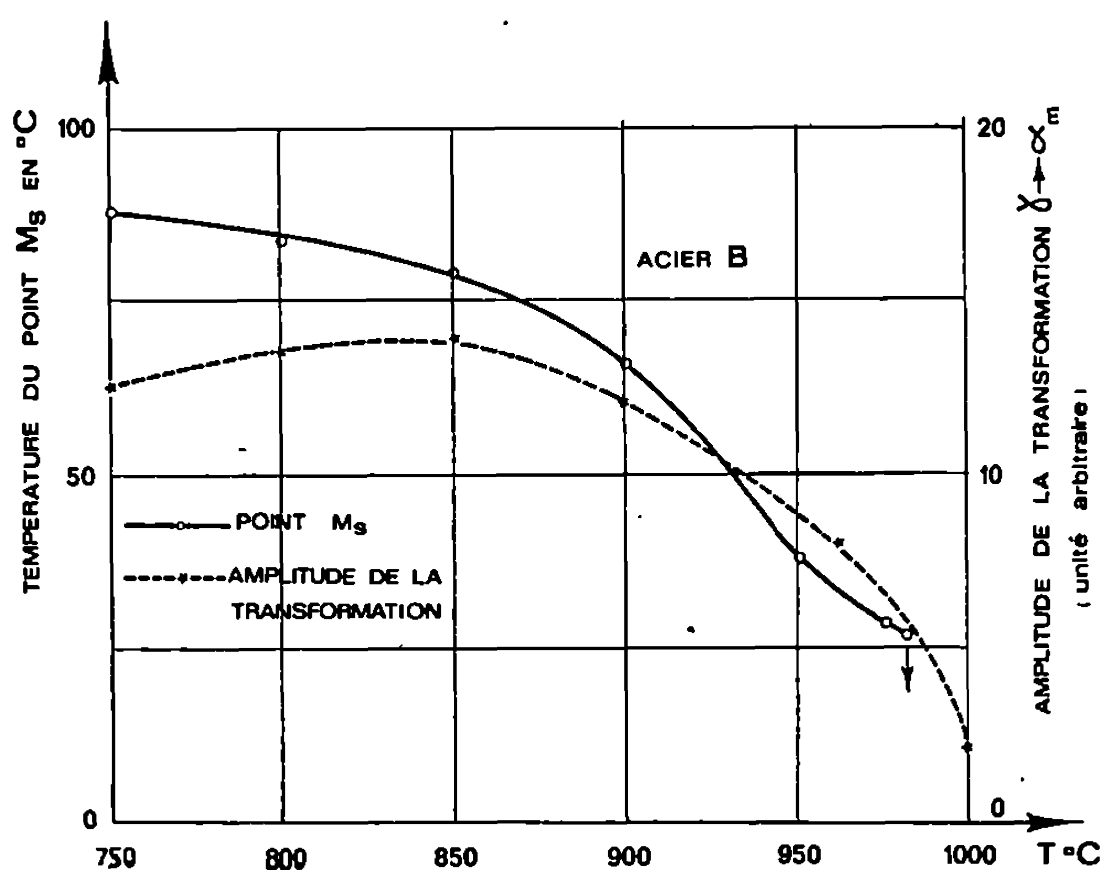


Fig. 2.

est — en l'absence d'une transformation bainitique — liée à la formation de deux martensites de compositions différentes apparaissant dans des zones diversement appauvries par la précipitation des carbures. Lorsque la température maximale est plus élevée et pour des durées de maintien égales, la diffusion des éléments intéressés est plus rapide et permet donc l'homogénéisation de l'austénite déstabilisée.

L'analyse quantitative des courbes dilatométriques donne une évaluation de la quantité d'austénite transformée au cours du refroidissement.

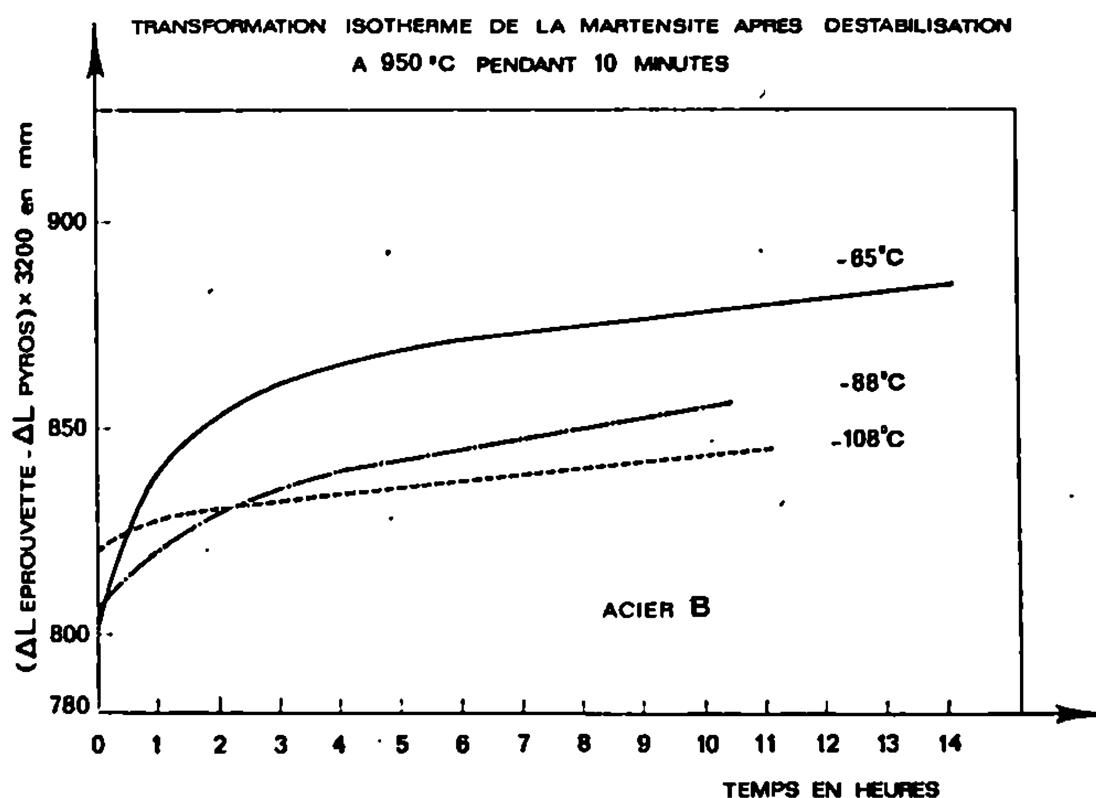


Fig. 3.

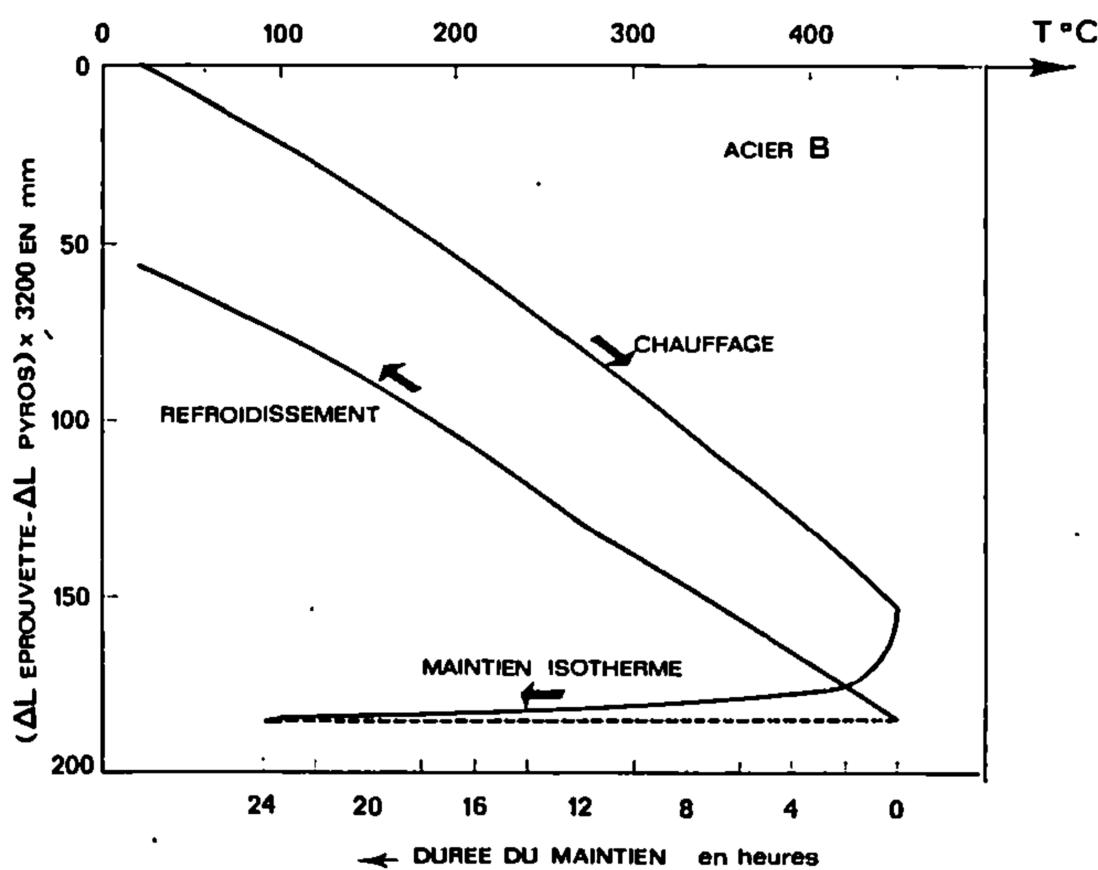


Fig. 4.

La figure 2 rassemble les résultats ainsi obtenus pour l'acier B et précise la température optimale d'un traitement de déstabilisation comportant un maintien de 30 mn, à savoir 850°C.

Réfrigération. — Le traitement par le froid permet de parachever la transformation martensitique. Des courbes dilatométriques différentielles enregistrées au cours de refroidissements à des températures inférieures à 20°C montrent que cette transformation ne s'effectue pas de façon purement athermique. Des maintiens isothermes réalisés à des températures comprises entre — 40 et — 120°C permettent de déterminer les conditions dans lesquelles cette transformation isotherme est la plus importante. On voit sur la figure 3 que, pour la coulée B, la température optimale est voisine de — 65°C.

Des essais dilatométriques réalisés au cours de cycles thermiques comportant, après déstabilisation et retour à 20°C, un maintien à cette température avant refroidissement, montrent que la transformation martensitique ne reprend pas immédiatement. La température de reprise M'_s est d'autant plus basse que la stabilisation à 20°C de l'austénite non transformée à été plus importante. Mais cette température tend vers une limite θL et il semble qu'une relation de la forme $\theta L/(\theta L - M'_s) = Kt^n$ permette de calculer la température M'_s à laquelle reprendra la transformation martensitique, au cours d'un traitement par le froid succédant à un maintien de *t* heures à 20°C.

VIEILLISSEMENT. — Au cours de cette opération des précipités apparaissent dans la martensite et modifient les propriétés mécaniques des aciers étudiés. Des enregistrements réalisés au cours d'essais dilatométriques différentiels ont permis d'observer une contraction anormale au cours de la précipitation qui se produit pendant un maintien à 450°C. La figure 4 reproduit une courbe enregistrée au cours d'un essai auquel était soumise une éprouvette en acier B. Il a été vérifié par radiocristallographie qu'à cette température il n'y avait pas réversion de la martensite.

En conclusion, des essais dilatométriques absolus et différentiels nous ont permis de suivre et d'analyser les transformations structurales des deux aciers étudiés en fonction des cycles thermiques auxquels ils ont été soumis. Ainsi il a été montré que la simple utilisation de ces techniques d'essais pouvait aider à la définition de leur traitement thermique optimal. Bien entendu, ces travaux ont été complétés par l'étude de leur microstructure et de leurs propriétés mécaniques [4].

(*) Séance du 18 décembre 1967.

[1] A. PORTEVIN et P. CHÉVENARD, *Revue de Métallurgie*, 18, 1921, p. 717-726.

[2] G. BERGER, *La dilatométrie différentielle appliquée à l'étude des aciers*, Dunod, Paris, 1965.

[3] A. CONSTANT, *C.I.T. du C.D.S.*, n° 8, 1956, p. 1625.

[4] R. CAMPOS SOARÈS, G. HENRY, H. KAESCHE et G. MURRY, Communication à la 6e *Journée des Aciers spéciaux*, Toulouse, juin 1967.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude du vieillissement des résines acrylonitrile-butadiène-styrène.* Note (*) de MM. **Édouard Grimaud** et **Pierre Tellier**, présentée par M. Georges Champetier.

Des échantillons de résines acrylonitrile-butadiène-styrène préalablement exposés à la lumière sont capables d'impressionner dans l'obscurité une émulsion au gélatinobromure d'argent. Il ne s'agit pas d'oxyluminescence, mais plutôt de la libération de peroxydes volatils, de nature encore indéterminée.

Les résines acrylonitrile - butadiène - styrène, couramment appelées résines A. B. S., sont constituées par une phase continue de copolymère styrène-acrylonitrile dans laquelle est finement dispersé un copolymère de styrène-acrylonitrile greffé sur un élastomère de polybutadiène. Lorsqu'elles sont chauffées ou simplement exposées à la lumière, ces résines sont le siège de multiples réactions d'oxydation, qui se traduisent notamment par l'apparition de groupements carbonyles mis en évidence par spectrographie infrarouge. On admet généralement que ces groupements carbonyles résultent de la décomposition de peroxydes ou d'hydroperoxydes macromoléculaires, formés à un stade intermédiaire. Nous avons pu montrer que l'oxydation par l'air des résines A. B. S., sous l'influence de la lumière et à basse température, s'accompagne aussi de la formation de peroxydes volatils, de nature encore indéterminée. Pour cela, nous avons utilisé une méthode de détection très sensible, qui nous a été suggérée par une récente publication soviétique [1], où les auteurs montrent que l'usinage au tour de certaines matières plastiques donne lieu à un dégagement de peroxydes volatils, capables de former une image latente sur une émulsion photographique.

Expérimentation et résultats. — Nos essais ont porté sur plusieurs résines A. B. S., commerciales ou expérimentales, différant entre elles par leur teneur en polybutadiène. Nous avons également étudié un copolymère greffé de styrène-acrylonitrile sur un élastomère acrylique. Ces diverses résines ont été soumises, d'une part à un vieillissement accéléré en lumière artificielle, d'autre part à un vieillissement naturel.

Le vieillissement accéléré a été réalisé par irradiation sous une lampe à xénon (Appareil « Xenotest 150 »). Les échantillons étaient dans ce cas des éprouvettes normalisées pour la mesure de la résistance au choc Izod, moulées par injection; la face la plus large, disposée perpendiculairement au rayonnement, avait été poncée pour éliminer la peau de moulage. L'irradiation a duré 300 h en atmosphère sèche, à une température comprise entre 30 et 40°C. Il s'est écoulé un délai de 3 jours entre la fin de l'irradiation et l'examen des éprouvettes.

Pour le vieillissement naturel, on a exposé pendant 172 jours à la lumière solaire et aux intempéries des plaques d'environ 1 mm d'épaisseur, moulées

par compression. On a ensuite découpé dans ces plaques les éprouvettes d'examen.

Les divers échantillons soumis au vieillissement accéléré et au vieillissement naturel, ont été placés dans l'obscurité au contact d'un film plan orthochromatique (« Helioguil Normal 2 », des Établissements Guilleminot).

On a maintenu ce contact pendant 8 h à 50°C et l'on a développé normalement le film. On observe dans tous les cas une image nette à l'emplacement de chaque échantillon irradié, alors que les témoins non irradiés, conservés normalement au laboratoire, n'impressionnent pratiquement pas le film photographique.



A B C D E

Les contours des éprouvettes de résines A. B. S. soumises au vieillissement accéléré en lumière artificielle (*photo* 1, éprouvettes A, C, D et E) sont entourés d'un halo d'autant plus brillant que la teneur en polybutadiène est plus élevée. On n'observe pas ce halo autour de l'éprouvette B, constituée du copolymère greffé de styrène-acrylonitrile sur élastomère acrylique.

Les éprouvettes exposées à la lumière naturelle donnent des images moins intenses, qui reproduisent cependant très nettement les craquelures occasionnées par le découpage dans la couche superficielle oxydée. Tout se passe comme si les agents atmosphériques avaient lessivé en surface les peroxydes volatils, qui ne subsisteraient qu'en profondeur et seraient libérés à l'endroit des craquelures.

Il semble bien en effet que les images observées sont dues uniquement à la réaction sur le film photographique de peroxydes volatils (eau oxygénée ou peroxydes organiques légers). L'hypothèse d'une émission de lumière par oxyluminescence est écartée en raison des basses températures

auxquelles nous avons travaillé; elle est aussi infirmée par les essais suivants :

— L'interposition d'une plaque de verre ou d'un film transparent de poly-(fluorure de vinyle) entre l'échantillon irradié et la surface sensible protège cette dernière de toute impression.

— Le maintien d'un léger courant d'air au voisinage de l'éprouvette durant le contact avec le film photographique entraîne une déformation du halo qui s'allonge dans le sens du courant d'air.

— On obtient la même image quand le contact de l'échantillon irradié et du film est réalisé en présence d'air ou sous atmosphère inerte.

— Toutes les émulsions photographiques ne conviennent pas. Certaines ne deviennent sensibles qu'après un traitement au carbonate de sodium. Nous expliquons ce comportement par le fait que certaines émulsions contiennent des antioxydants phénoliques qui inhibent l'action des peroxydes. Le traitement alcalin élimine ces antioxydants.

— Enfin, si l'on remplace le film photographique par un papier imprégné de sulfure de plomb, on observe une très légère décoloration à l'emplacement de l'échantillon. On sait qu'il s'agit là d'une méthode de détection de traces d'eau oxygénée ou autres peroxydes volatils (2).

Conclusion. — L'oxydation à la lumière, à basse température, des résines A. B. S. entraîne la formation de peroxydes volatils, qui subsistent assez longtemps dans les échantillons irradiés et qui peuvent être désorbés par un chauffage modéré. Ces peroxydes volatils peuvent facilement être mis en évidence en plaçant un film photographique au contact de l'échantillon oxydé. Par ce procédé, nous avons confirmé que le polybutadiène joue un rôle prépondérant dans le vieillissement des résines A. B. S. Nous pensons que cette méthode photographique, simple, rapide et sensible, peut constituer un nouvel outil pour l'étude du vieillissement de nombreux autres polymères.

Ce travail, effectué dans le cadre de l'action concertée de Chimie macromoléculaire du Ve Plan, a bénéficié de l'appui du Fonds de la Recherche de la Délégation générale pour la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) E. T. Kononchik, D. M. Rafalovich, I. L. Roĭkh, *Plasticheskie Massy*, n° 8, 1966, p. 72; *Soviet Plastics*, n° 8, 1967, p. 74-75.

(2) R. Kempf, *Z. Analyt. Chem.*, 89, 1932, p. 88.

(Centre de Recherches de Lyon de la Société Ugine-Kuhlmann, Pierre-Bénite, Rhône.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale, par diffraction des rayons X, du violurate de cuivre* $(C_4O_4N_3H_2)_2Cu$, $4H_2O$. Note (*) de Mlle **Michelle Hamelin**, transmise par M. Paul Pascal.

En vue d'apporter une contribution aux théories susceptibles d'expliquer la diversité des couleurs des sels de l'acide violurique, nous avons entrepris, après l'étude structurale du violurate de strontium ([1]), celle du violurate de cuivre.

Des monocristaux de ce composé n'avaient pas encore été isolés. Nous les avons obtenus, sous forme de plaquettes vertes, par action d'une solution d'acide violurique (N/10) sur une solution de sulfate de cuivre à $5H_2O$(N/10), en milieu aqueux, en opérant à chaud et après 24 h à 70°. Ces cristaux, laissés plusieurs jours dans une étuve à 110°, deviennent rouges. La forme verte possède 4 molécules d'eau par atome de cuivre, la forme rouge, 3 molécules d'eau. Cette dernière s'est révélée mal cristallisée.

Le violurate de cuivre à $4H_2O$ cristallise dans le système triclinique :

$$a = 12{,}6\ \text{Å},\quad b = 5{,}20\ \text{Å},\quad c = 6{,}38\ \text{Å},\quad \alpha = 104°1,$$
$$\beta = 111°8,\quad \gamma = 93°7,\quad Z = 1.$$

Le groupe spatial est $P\bar{1}$. La maille cristalline, centrée, possède deux anions violurates. L'atome de cuivre est nécessairement à l'origine.

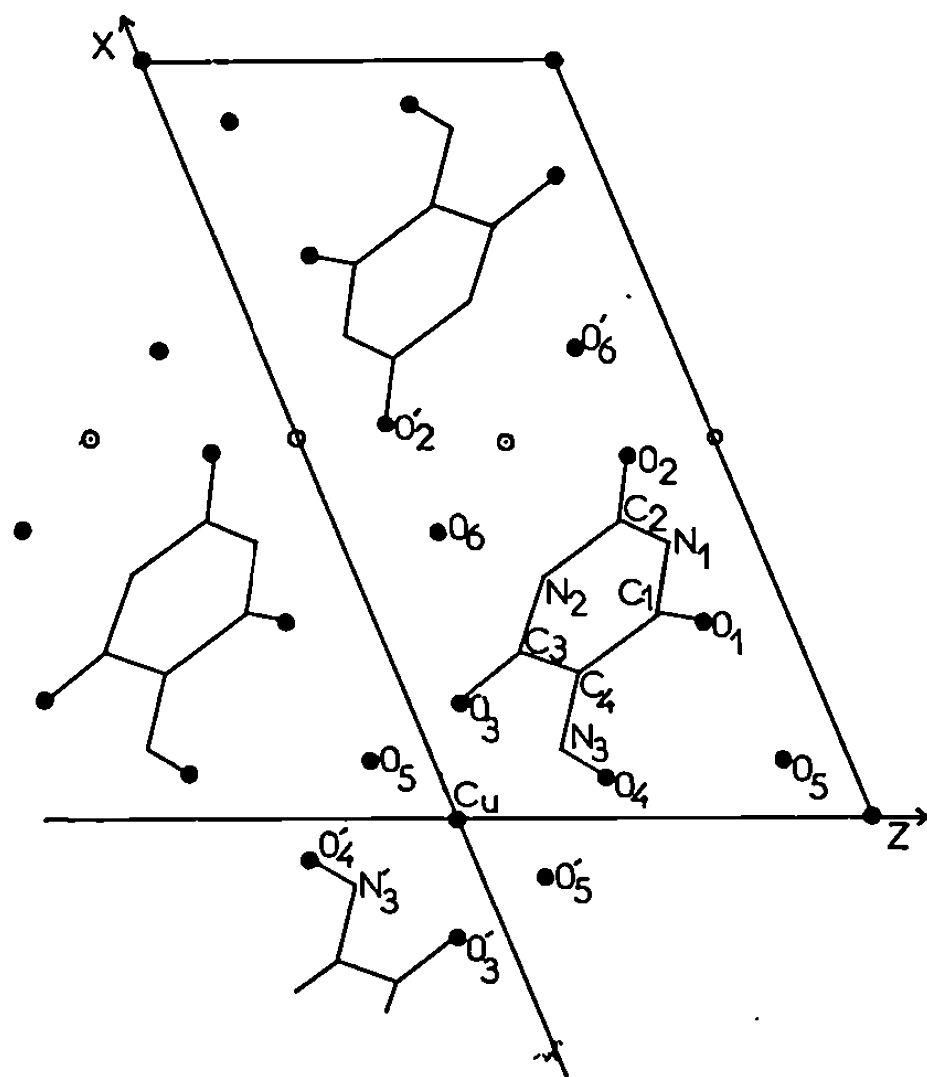
Les diagrammes de Weissenberg ont été effectués dans tout l'espace, en utilisant un cristal de dimensions suffisamment petites pour éviter les erreurs dues à l'absorption.

Tableau I.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å²).
C (1)........	0,27	0,12	0,67	0,77
C (2)........	0,39	0,49	0,66	1,58
C (3)........	0,22	0,29	0,32	0,87
C (4)........	0,19	0,13	0,44	0,96
O (1)........	0,25	—0,03	0,78	1,57
O (2)........	0,48	0,67	0,76	1,99
O (3)........	0,15	0,30	0,12	1,35
O (4)........	0,05	0,78	0,39	1,15
O (5)........	0,08	0,73	0,86	1,76
O (6)........	0,37	0,87	0,24	2,86
N (1)........	0,36	0,33	0,77	1,66
N (2)........	0,31	0,49	0,44	1,33
N (3)........	0,09	0,95	0,31	0,86
Cu..........	0,0	0,0	0,0	1,13

Les coefficients de mise à l'échelle des strates et leurs coefficients de température ont été évalués par la méthode statistique de Wilson au moyen de l'ordinateur « C. D. C. 3600 ».

L'étude de la fonction tridimensionnelle de Patterson, calculée par ce même ordinateur, a confirmé la position de l'atome de cuivre à l'origine de la maille et a permis de localiser tous les autres atomes de ce composé, à l'exception de l'atome d'oxygène de l'une des deux molécules d'eau présentes dans la demi-maille cristalline.



Après trois cycles d'affinement effectués en utilisant le programme de Busing et Levy ([2]), à l'ordinateur « I. B. M. 704 », les facteurs d'accord $R = \sum||F_0| - |F_c|| / \sum|F_0|$ atteignait 0,34. Les valeurs des coordonnées des atomes, ainsi améliorées, ont servi de base à un calcul tridimensionnel de densité électronique, qui a mis en évidence la position de l'atome d'oxygène de la deuxième molécule d'eau.

L'affinement a été poursuivi en tenant compte de tous les atomes. Au stade actuel, le facteur d'accord R a atteint la valeur de 0,20. La configuration de la molécule est donc nettement établie. Le tableau I donne les coordonnées des atomes et leurs coefficients d'agitation thermique isotrope. La figure représente la projection de la molécule parallèlement à l'axe OY.

Il résulte de ce travail que l'atome de cuivre est lié aux anions violurates par l'atome d'azote N (3) de la fonction oxime et par l'atome d'oxy-

gène O (3) de la fonction cétonique voisine C (3)—O (3). La fonction oxime est orientée vers la fonction cétonique C (1)—O (1). Le cation métallique se lie également à deux molécules d'eau : O (5), O′ (5).

La liaison Cu—O (3) est presque normale au plan Cu—N (3), Cu—O (5). L'angle $\widehat{O(5)-Cu-O(3)}$ est voisin de 88°, l'angle $\widehat{O(3)-Cu-N(3)}$ de 80°. Nous observons, autour de l'atome de cuivre, un octaèdre distordu, de sommets O (3), O′ (3), O (5), N (3), O′ (5), N′ (3). Les distances Cu—O (5), Cu—N (3) et leurs symétriques par rapport à l'origine de la maille, de l'ordre de 2,0 Å, constituent quatre liaisons courtes coplanaires. Les deux autres liaisons Cu—O (3), Cu—O′ (3), sont un peu plus longues : 2,15 Å. Ces résultats sont en accord avec la théorie de la distorsion pour un entourage octaédrique, théorie pour laquelle le cation Cu^{2+} est un exemple typique (effet de Jahn Teller).

Alors que deux molécules d'eau, O (5), O′ (5), se lient au cation métallique, les deux autres O (6), O′ (6) semblent se lier à plusieurs anions violurates. L'affinement se poursuit actuellement en tenant compte de l'anisotropie des coefficients d'agitation thermique des atomes; ce travail permettra de donner des valeurs précises pour les angles de valence et les distances interatomiques.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2034.
(2) W. R. Busing et H. A. Levy, *Oak-Ridge Nat. Lab.*, O.R.X.L.S., 1959.

(Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse hydrothermale de l'acide polymétatellurique et de l'anhydride tellurique.* Note (*) de MM. **Maurice Maurin** et **Jacques Moret**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons recherché les conditions précises de synthèse hydrothermale de l'acide polymétatellurique et de l'anhydride tellurique.
L'acide métatellurique et deux formes de l'anhydride tellurique TeO_3A et TeO_3B sont obtenus à l'état cristallisé et caractérisés par leurs diagrammes X et leurs spectres infrarouges.

Depuis les travaux de Berzelius (1) et de Mylius (2), les études relatives à la synthèse de l'acide métatellurique et de l'anhydride tellurique utilisent deux méthodes générales de préparation : Décomposition thermique à l'air ou décomposition thermique en tube scellé de l'acide orthotellurique.

La première méthode conduit à des composés amorphes ou mal cristallisés [Gerhart, Jander et F. Kienbaum (3); J. Rosický, J. Loub et J. Pavel (4); O. N. Breusov, O. I. Vorob'eva, N. A. Druz', T. V. Revzina, B. P. Sobolev (5)].

La décomposition en tube scellé a été étudiée par de nombreux auteurs après les travaux de Mylius, mais les conditions de l'opération sont toujours mal définies et le premier acide polymétatellurique cristallisé n'a été signalé que récemment par O. Glemser, M. Mya Tha et E. Schwarzmann (6).

Nous avons mis au point une méthode de synthèse hydrothermale en opérant en tube à réaction de verre « pyrex » scellé puis chauffé en autoclave sous une contre-pression d'azote R convenablement choisie. Nous avons contrôlé nos résultats en utilisant également comme creuset de réaction, à l'intérieur de l'ampoule scellée, des creusets en platine.

Nous avons également procédé à des synthèses en autoclave en plaçant directement le creuset à réaction en platine sous une pression de 200 kg/cm^2 d'oxygène.

L'acide orthotellurique est préparé selon la méthode de Gilbertson (7). On obtient un acide orthotellurique $Te(OH)_6$ de structure monoclinique, de teneur en tellure : calculée, 55,57 %; trouvée, 55,2 %.

L'analyse chimique des produits obtenus comprend l'analyse du tellure (réduction par $CH_2N_2.HCl + SO_2$) (8), la détermination de la teneur en eau et en oxygène par analyse thermogravimétrique (9).

L'analyse radiocristallographique a été faite avec un goniomètre à compteur pour diffraction « Siemens » avec le rayonnement K_α du cuivre.

L'analyse par spectrographie infrarouge a été faite avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 337 ». Les échantillons examinés ont été préparés par pastillage avec du bromure de potassium ainsi que par suspension dans le nujol.

TABLEAU I.

$(TeO_3.H_2O)_n$ (Te %, calculé, 65,91 ; trouvé, 65,88).

d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.
5,231...	80	2,199...	13	1,685...	9	1,37....	3	1,15....	3
5,369...	100	2,151...	3	1,679...	9	1,30....	2	1,12....	3
2,614...	25	2,098...	3	1,619...	13	1,29....	2	1,09....	3
2,49....	18	1,860...	3	1,526...	8	1,28....	2	1,07....	3
2,48....	18	1,839...	4	1,49....	3	1,27....	1	1,04....	2
2,42....	3	1,811...	9	1,47....	6	1,26....	1	1,01....	2
2,34....	8	1,799...	9	1,46....	3	1,24....	4		
2,329...	8	1,776...	18	1,44....	3	1,21....	1		
2,305...	3	1,745...	3	1,41....	7	1,17....	3		

Nombre d'ondes (cm^{-1})......	440	505	675	770	1120	1610	3 300
Intensité..................	F	mF	F	TF	F	f	F

TeO_3A (Te %, calculé, 72,66; trouvé, 71).

d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.
7,734...	15	3,052...	30	2,088...	8	1,708...	4	1,39....	8
4,870...	30	2,985...	70	2,036...	4	1,614...	20	1,31....	4
4,168...	30	2,590...	30	1,967...	15	1,55....	30	1,28....	4
3,880...	65	2,436...	30	1,959...	15	1,52....	15		
3,660...	4	2,354...	55	1,882...	25	1,50....	8		
3,472...	100	2,216...	8	1,782...	20	1,47....	4		

Nombre d'ondes (cm^{-1})...	415	439	470	500	580	645	700	800	3 410
Intensité................	f	f	f	mf	F	mF	mF	TF	f

TeO_3B (Te %, calculé, 72,66; trouvé, 72,65).

d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.	d(Å).	Ir.
3,92....	1	1,626...	18	1,183...	3	0,992...	2	0,861...	3
3,545...	100	1,554...	12	1,157...	4	0,962...	3	0,851...	6
2,580...	30	1,519...	5	1,142...	4	0,953...	3	0,835...	3
2,444...	18	1,437...	8	1,105...	4	0,932...	3	0,821...	1
2,169...	3	1,413...	6	1,085...	1	0,925...	2		
2,129...	5	1,290...	4	1,066...	4	0,908...	2		
2,014...	12	1,244...	3	1,046...	1	0,888...	2		
1,776...	14	1,224...	2	1,011...	3	0,873...	3		

Nombre d'ondes (cm^{-1}).......	455	795	860
Intensité....................	F	TF	Épaulement

Le tableau I donne la teneur en tellure et les caractéristiques X et infrarouge des composés nouveaux que nous avons obtenus d'une manière reproductible et dans un bon état de cristallinité.

Nous avons ainsi obtenu pour la première fois deux formes cristallisées de l'anhydride tellurique. Nous les appelons TeO_3A et TeO_3B.

La forme cristallisée obtenue pour l'acide polymétatellurique est comparable par son spectre infrarouge à celle découverte par O. Glemser, M. Mya Tha et E. Schwarzmann (6). Son diagramme X est différent.

Dans une Note suivante, nous présenterons les résultats de nos études par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle de tous ces composés.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) BERZELIUS, *Schweigger's J.*, 6, 1812, p. 311; 34, 1823, p. 78; *Pogg Ann.*, 28, 1833, p. 392; 32, n° 1, 1834, p. 577.
(2) MYLIUS, *Chem. Ber.*, 34, 1901, p. 2208.
(3) GERHART JANDER et F. KIENBAUM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 316, 1962, p. 41-53.
(4) J. ROSICKÝ, J. LOUB et J. PAVEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 334, 1965, p. 312-320.
(5) O. N. BREUSOV, O. I. VOROB'EVA, N. A. DRUZ', T. V. REVZINA et B. P. SOBOLEV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Neorg. Materlialy*, 2, 1966, p. 308-318.
(6) O. GLEMSER, M. MYA THA et E. SCHWARZMANN, *Naturw.*, 53, (17), 1966, p. 431.
(7) GILBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1460.
(8) G. CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 4e édition, p. 889.
(9) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1461.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la zircone noire obtenue par électrolyse.* Note (*) de Mmes **Michelle Jacquin** et **Jeannine Millet**, présentée par M. Georges Champetier.

La zircone noire obtenue par électrolyse de zircone-chaux à conduction ionique est nettement sous-stœchiométrique. Elle contient une phase cristalline particulière qui est probablement un sous-oxyde.

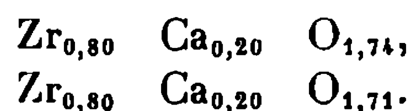
Introduction. — Nous avons montré, dans une Note précédente ([1]), que l'électrolyse vers 1000°C, sous argon pur, d'une zircone à conduction ionique, en particulier un binaire zircone-chaux, s'accompagne d'un changement morphologique du matériau. Nous avons constaté la formation de zircone noire à conduction électronique. Dans certains cas, la région cathodique de l'échantillon se recouvre d'un mince film d'aspect brillant et de teinte dorée. Corrélativement au phénomène d'électrolyse effectué dans une thermobalance nous avions observé une perte de masse de l'échantillon liée à un dégagement d'oxygène. Le changement de couleur de l'échantillon est dû à une sous-stœchiométrie de la zircone alliée. L'existence de zircone noire a d'ailleurs été signalée par différents auteurs, soit lors de la réduction de zircone, soit lors d'un chauffage sous vide de l'oxyde ([2]), soit au cours du passage d'un courant électrique continu à haute température dans une zircone pure ou alliée ([3]).

Dans la présente Note nous avons déterminé l'écart à la sous-stœchiométrie de la zircone noire obtenue par réduction cathodique. D'autre part, nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés cristallines de la zircone noire, ainsi que celles de la zircone régénérée sous oxygène.

Détermination de l'écart a la stœchiométrie. — En couplant ce phénomène d'électrolyse à une étude thermogravimétrique, nous avons évalué le degré de sous-stœchiométrie du binaire zircone-chaux. Cette étude a été effectuée dans les mêmes conditions que celles rapportées dans une Note précédente ([1]). L'échantillon est un fritté de zircone-chaux, préparé au laboratoire, dont la composition molaire est 20 % en chaux. Nous pouvons considérer que cet oxyde binaire a pour formule initiale : $Zr_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,80}$. Après départ d'oxygène lié à l'électrolyse de l'oxyde, celui-ci aura pour nouvelle formule : $Zr_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,80(1-x)}$.

Les électrolyses de plusieurs échantillons de composition identique, mais de géométrie différente, ont été effectuées dans des conditions expérimentales semblables, c'est-à-dire en arrêtant l'électrolyse lorsque nous n'observions plus de variation de masse. Les compositions des zircones

noires ainsi obtenues ne sont pas identiques. Nous avons déterminé, par exemple, les compositions suivantes :

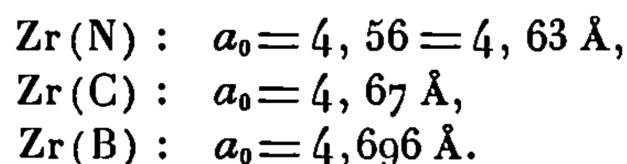


$$Zr_{0,80}\ Ca_{0,20}\ O_{1,74},$$
$$Zr_{0,80}\ Ca_{0,20}\ O_{1,71}.$$

Il semble que l'écart à la stœchiométrie augmente lorsque croît le champ électrique appliqué à l'échantillon. La proportion de lacunes d'oxygène nouvellement créées par électrolyse est de l'ordre de 40 % des lacunes initiales.

Par oxydation en atmosphère d'oxygène de cette zircone noire à 1000°C, on obtient de nouveau une zircone blanche. La reprise de masse est sensiblement égale à la perte de masse observée au cours de la réduction. Le phénomène d'échange d'oxygène, de ce point de vue, est réversible.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — On observe sur le diagramme de diffraction de rayons X de la zircone noire outre la phase cubique déjà présente dans la zircone initiale ($a_0 = 5,125$ Å) une seconde phase cubique à faces centrées dont le paramètre de maille élémentaire est de 4,641 Å. Cette phase a même structure que les nitrure, carbure et borure de zirconium, et un paramètre de maille élémentaire très voisin :



$$Zr(N) :\ a_0 = 4,56 = 4,63 \text{ Å},$$
$$Zr(C) :\ a_0 = 4,67 \text{ Å},$$
$$Zr(B) :\ a_0 = 4,696 \text{ Å}.$$

Cette phase se forme par départ d'oxygène et n'apparaît plus sur le diagramme de la zircone blanche régénérée. Elle correspond vraisemblablement au sous-oxyde ZrO.

Le diagramme de la zircone blanche obtenue par régénération de la zircone noire sous oxygène donne un diagramme de diffraction identique à celui de la zircone initiale. On observe, en plus des raies de faible intensité indiquant la présence de zircone monoclinique. Le phénomène d'échange d'oxygène n'est donc pas totalement réversible du point de vue cristallographique.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) M. JACQUIN, M. GUILLOU et J. MILLET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2202.

(2) J. LIVAGE et C. MAZIÈRES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5074.

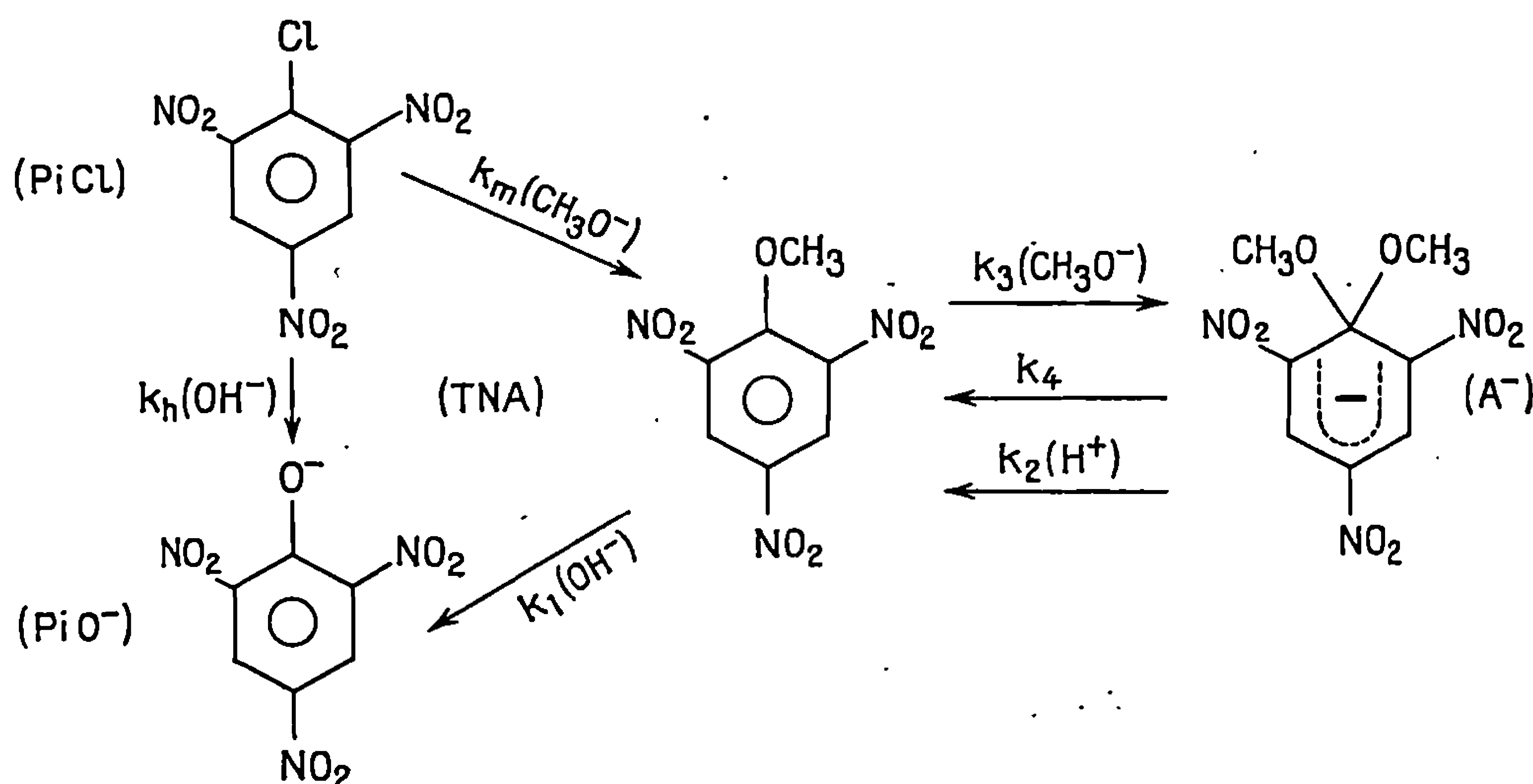
(3) G. BÉRANGER et P. LACOMBE, *Rev. Hautes Températures et Réfract.*, 3, 1966, p. 235-242.

(Direction des Études et Recherches de l'Électricité de France, 17, avenue de la Libération, Clamart, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse du chloro-1 trinitro-2.4.6 benzène dans les milieux eau-méthanol.* Note (*) de MM. **Henri Escudier** et **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme de la solvolyse du chlorure de picryle en milieu eau-méthanol, assez complexe, fait intervenir le trinitroanisole et l'ion correspondant. L'étude des constantes de vitesse apparentes des diverses parties de la réaction permet d'obtenir des précisions sur la variation des constantes « vraies » et du rapport $(OH^-)/(CH_3O^-)$.

Le comportement du chloro-1 trinitro-2.4.6 benzène (chlorure de picryle : PiCl) dans les milieux mixtes eau-méthanol peut être résumé par le schéma suivant :

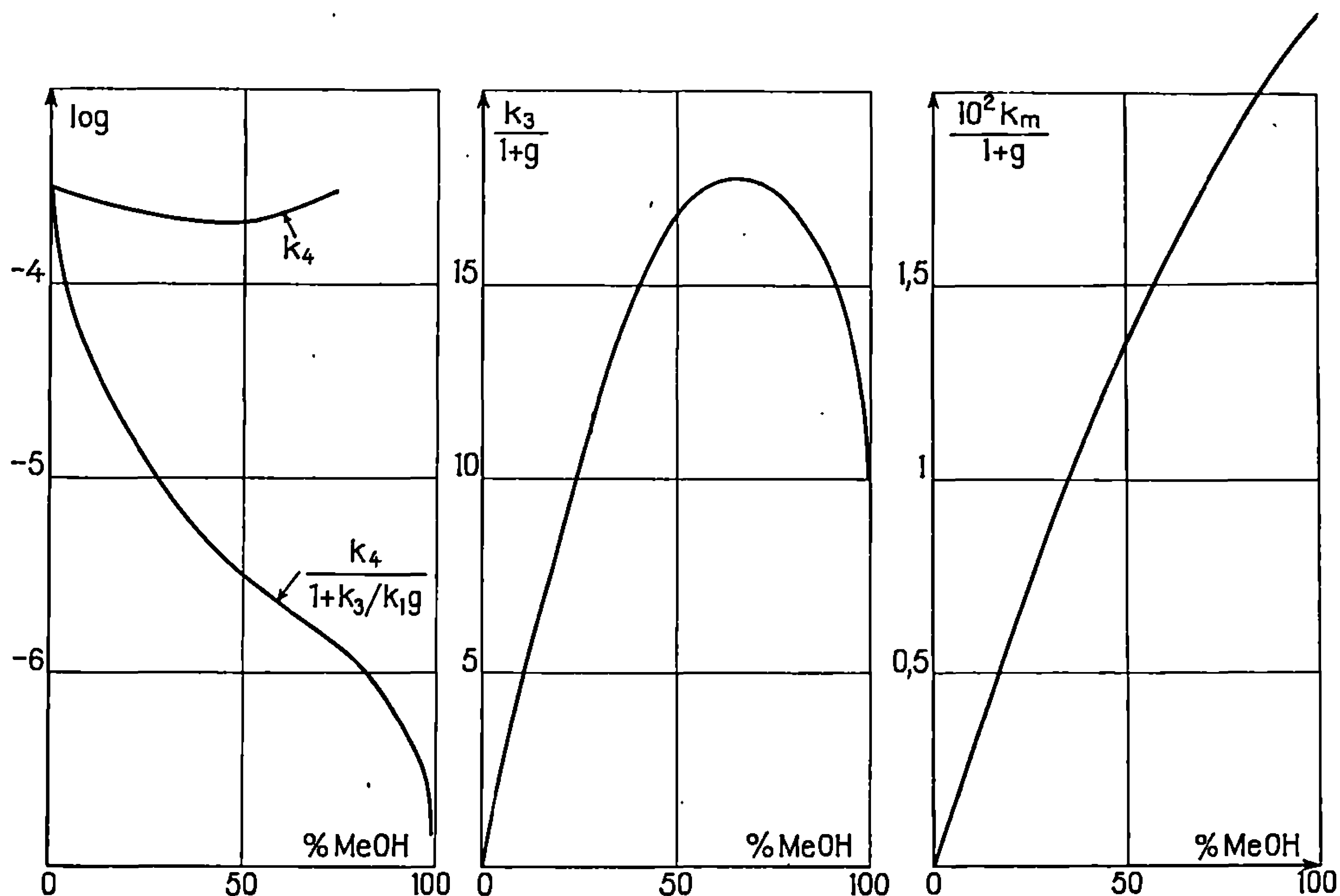


qui a été déterminé dans le laboratoire (1) et confirme une étude simultanée du trinitroanisole effectuée par Murto et Kohvakka (2). Son étude complète suppose diverses déterminations utilisant comme produit initial le chlorure de picryle, le trinitroanisole ou l'ion A^- qui conduisent dans tous les cas au même produit final : l'ion picrate. Ces mesures fournissent des constantes apparentes où interviennent l'action compétitive des ions OH^- et CH_3O^- et le rapport de leurs activités : $g = (OH^-)/(CH_3O^-)$.

L'introduction de chlorure de picryle dans le solvant mixte en milieu alcalin produit, dès que la teneur en méthanol dépasse 1 %, l'apparition d'une coloration orangée qui doit toujours être attribuée à l'ion A^-. Ce dernier est, en effet, extrêmement stable, même en milieu très aqueux : si on l'introduit dans un milieu contenant 0,5 % de méthanol tamponné à un pH assez bas pour qu'il ne puisse s'y former, il ne disparaît que très lentement ($t_{1/2} = 45$ mn à pH 7,87). Ceci est dû à la très faible valeur de

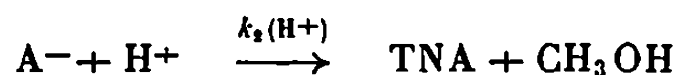
la constante k_4 et la coloration ne peut donc être attribuée aux ions asymétriques $\left(Pi\begin{smallmatrix}Cl \\ OH\end{smallmatrix}\right)^-$, $\left(Pi\begin{smallmatrix}Cl \\ OCH_3\end{smallmatrix}\right)^-$ et $\left(Pi\begin{smallmatrix}OCH_3 \\ OH\end{smallmatrix}\right)^-$ dont nous avons étudié par ailleurs la durée de vie qui est très brève ([3]).

Un certain nombre de cinétiques ont été suivies au moyen de mélanges tampon déjà utilisés dans le laboratoire ([4]) et nous avons dû écarter les mélanges du type RNH_2-RNH_3Cl car les amines forment très rapidement des complexes avec le TNA; le temps de demi-complexation est en



effet voisin de 30 s bien que le titre en amine soit assez faible (10^{-2} N). Nous avons ainsi étudié la vitesse d'ionisation du trinitroanisole et obtenu $k_3(CH_3O^-)$. Cette réaction ne devient très rapide que lorsque la teneur totale en base : $b = |OH^-| + |CH_3O^-|$ dépasse 10^{-2} N. Pour obtenir des grandeurs qui soient caractéristiques de chaque milieu nous avons calculé (*fig.*) le terme $k_3(CH_3O^-)/b = k_3/(1+g)$. Le résultat obtenu montre que k_3 varie avec la composition du solvant puisque g est une fonction croissante et monotone de l'activité du méthanol.

Inversement, nous avons étudié la vitesse de disparition de l'ion A^- dans différents milieux tamponnés à des pS^+ assez bas pour que la réaction 3 ne s'y produise pas. Nous avons ainsi obtenu les valeurs de k_4 et vérifié que ces valeurs sont indépendantes de l'alcalinité du milieu si ce dernier est assez alcalin ($pS^+ \geqq 8$). Aux valeurs inférieures de pS^+, la réaction



$$A^- + H^+ \xrightarrow{k_2(H^+)} TNA + CH_3OH$$

entre en concurrence avec la précédente :



$$A^- \xrightarrow{k_4} TNA + CH_3O^-$$

et la vitesse devient $v = [k_4 + k_2(H^+)](A^-)$. On trouve ainsi pour le milieu 42,5 % de méthanol :

$$k_2 = 3\,700\ \text{l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}, \qquad k_4 = 2{,}05.10^{-4}\,\text{s}^{-1}.$$

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus, en milieu aqueux, avec l'ion correspondant du phénétole ([5]).

La transformation lente de l'ion A^- en ion picrate fournit de nouvelles données cinétiques. En milieu d'alcalinité assez élevée pour que la concentration du TNA puisse être négligée devant celle de l'ion A^-, la constante apparente observée est de la forme

$$\lambda = \frac{k_4}{1 + \dfrac{k_3}{k_1 g}}.$$

Nos résultats (*fig.*) complètent ceux établis par Murto entre 0 et 16 % de méthanol.

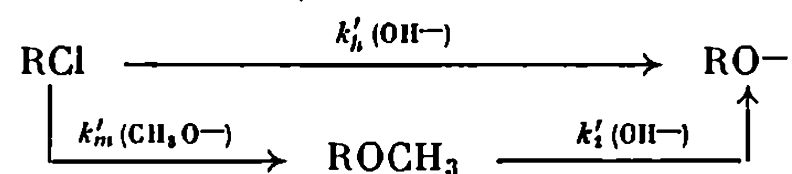
L'utilisation directe du chlorure de picryle est plus difficile. En effet, la réaction d'hydrolyse (*h*) entre en compétition avec la méthanolyse (*m*) dès que le milieu contient quelques pour-cent de méthanol. Cette dernière réaction est elle-même suivie par l'ionisation de l'anisole qui a lieu à une vitesse comparable. Par suite, l'apparition de l'ion A^- dans le milieu n'est pas assez ralentie lorsqu'on remplace TNA par PiCl et l'on ne peut obtenir avec précision les valeurs de $k_h(OH^-)$ et $k_m(CH_3O^-)$. Seul, leur rapport peut être mesuré, car c'est celui des produits formés quelques instants après le mélange en milieu fortement alcalin ($b = 10^{-1}$ N). On obtient ainsi :

% CH_3OH (en poids)	1,5	3,75	7,6	15,6
$R = \dfrac{\mid PiO^- \mid}{\mid A^- \mid} = \dfrac{k_h}{k_m} g$	3,1	1,04	0,61	0,28

Au-delà de 20 % la proportion d'ions picrate formés devient trop faible et le rapport cesse d'être mesurable.

Nous avons vu que la constante k_3 est fonction de la composition du milieu. Les autres constantes varient probablement elles aussi, en relation avec le niveau d'énergie des réactifs en solution, comme c'est le cas pour les constantes d'équilibre dans les mêmes milieux. Les mesures qui précèdent ne permettent pas d'atteindre les constantes « vraies » k_1, k_2, k_3, ... à moins d'admettre, comme Murto, la loi de variation de *g* comme connue *a priori*. Cette solution ne nous est pas parue valable et nous nous sommes retournés vers un système plus simple : l'emploi du chloro-1 dinitro-2.4

benzène permet d'éliminer les relations dues à la présence de l'ion A^-. Le schéma se réduit alors à



L'hydrolyse de l'anisole a été étudiée par Murto et Tommila ([6]) et nous en avons tiré les valeurs de $k'_1 g/(1+g)$ extrapolées à 20°C. Les variations de ce terme sont sensiblement proportionnelles à celles de $k_1 g/(1+g)$ qu'on peut déduire de nos mesures sur le TNA : le rapport k_1/k'_1 reste voisin de 6 000 à 20°C et les constantes d'hydrolyse des deux anisoles varient donc de la même manière. La solvolyse de RCl nous a permis d'obtenir $k'_m/(1+g)$ (*fig.*) mais non k'_h car la méthanolyse du chlorure est beaucoup plus rapide que son hydrolyse si bien que la transformation en phénate s'effectue essentiellement par l'intermédiaire du dinitro-2.4 anisole.

L'étude de ces divers systèmes ne nous a pas permis d'obtenir une détermination rigoureuse du rapport $g = (OH^-)/(CH_3O^-)$ qui caractérise l'équilibre eau-méthanol dans chaque milieu. Ceci est dû à la variation des constantes de vitesse et à la réactivité de l'ion CH_3O^-, beaucoup plus forte que celle de l'ion OH^-. Le rapport g peut cependant être estimé et les valeurs que nous obtenons sont en accord avec celles qui ont été suggérées par Murto.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

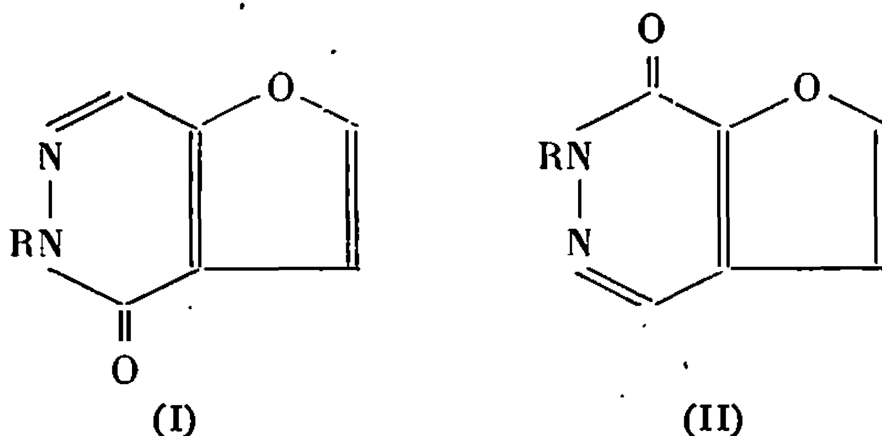
(1) H. Escudier, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1967.
(2) J. Murto et E. Kohvakka, *Suomen Kemistilehti*, B, 39, 1966, p. 128.
(3) R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1376.
(4) R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 911.
(5) J. Murto et J. Vainionpaa, *Suomen Kemistilehti*, B, 39, 1966, p. 133.
(6) J. Murto et E. Tommila, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 63.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie IV, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de furo-[2.3-d] pyridazines.* Note (*) de M. MAX ROBBA et Mme MARIE-CLAUDE ZALUSKI, présentée par M. Georges Champetier.

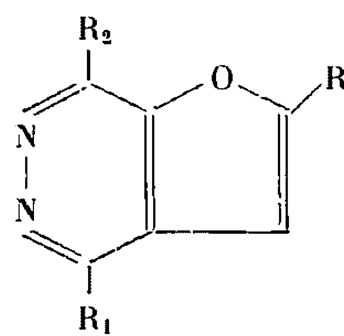
Préparation d'oxodihydrofuro-[2.3-*d*] pyridazines N-substituées et de furo-[2.3-*d*] pyridazines substituées en 2, 4 et 7; synthèse de la diamino-4.7 furo-[2.3-*d*] pyridazine par cyclisation du dicyano-2.3 furanne avec l'hydrazine.

L'oxo-4 dihydro-4.5 furo-[2.3-*d*] pyridazine (1) et l'oxo-7 dihydro-6.7 furo-[2.3-*d*] pyridazine (2) présentent la tautomérie lactime-lactame. En milieu alcalin, elles réagissent sous cette dernière forme pour conduire aux dérivés N-substitués (I) et (II) : méthyl-5 oxo-4 dihydro-4.5 furopyridazine, F 109°; β-cyanoéthyl-5 oxo-4 dihydro-4.5 furopyridazine, F 93°; β-N, N-diéthylaminoéthyl-5 oxo-4 dihydro-4.5 furopyridazine (iodométhylate), F 218°; méthyl-6 oxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine, F 128°; hydroxyméthyl-6 oxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine, F 172°; benzyl-6 oxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine, F 114°; β-cyanoéthyl-6 oxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine, F 147°; carboxyméthyl-6 oxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine, F 260° et β-N-pyrrolidinoéthyl-6 oxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine, F 118°.



Les chloro-4 et -7 furopyridazines ainsi que les dichloro-4.7 furopyridazines se prêtent aux attaques nucléophiles, ce qui permet l'introduction des groupements éther-oxyde, amine, hydrazine et thiol sur le cycle pyridazinique (dérivés III, tableau I). Comme nous l'avons vu dans une Note antérieure (2), avec les dichloro-4.7 furopyridazines les attaques nucléophiles peuvent rester partielles et elles se font alors en 4. Les trois méthylfuropyridazines décrites dans le tableau I sont synthétisées ainsi : méthyl-2 furo-[2.3-*d*] pyridazine par réduction catalytique de la méthyl-2 dichloro-4.7 furopyridazine (1); méthyl-4 et -7 furo-[2.3-*d*] pyridazines par cyclisation avec l'hydrazine du formyl-2 acétyl-3 furanne, F 52° et du formyl-3 acétyl-2 furanne, F 57°. Ces aldéhydes-cétones sont obtenus à partir du dibromo-2.3 furanne par échange avec le *n*-butyllithium suivi d'une formylation avec le diméthylformamide et d'une acétylation par le diméthylacétamide. La réaction des chloro-4 et -7 furopyridazines avec la thiourée fournit la thioxo-4 dihydro-4.5 furopyridazine F 184° et la thioxo-7 dihydro-6.7 furopyridazine F 238°; les spectres infrarouges

TABLEAU I.



(III)

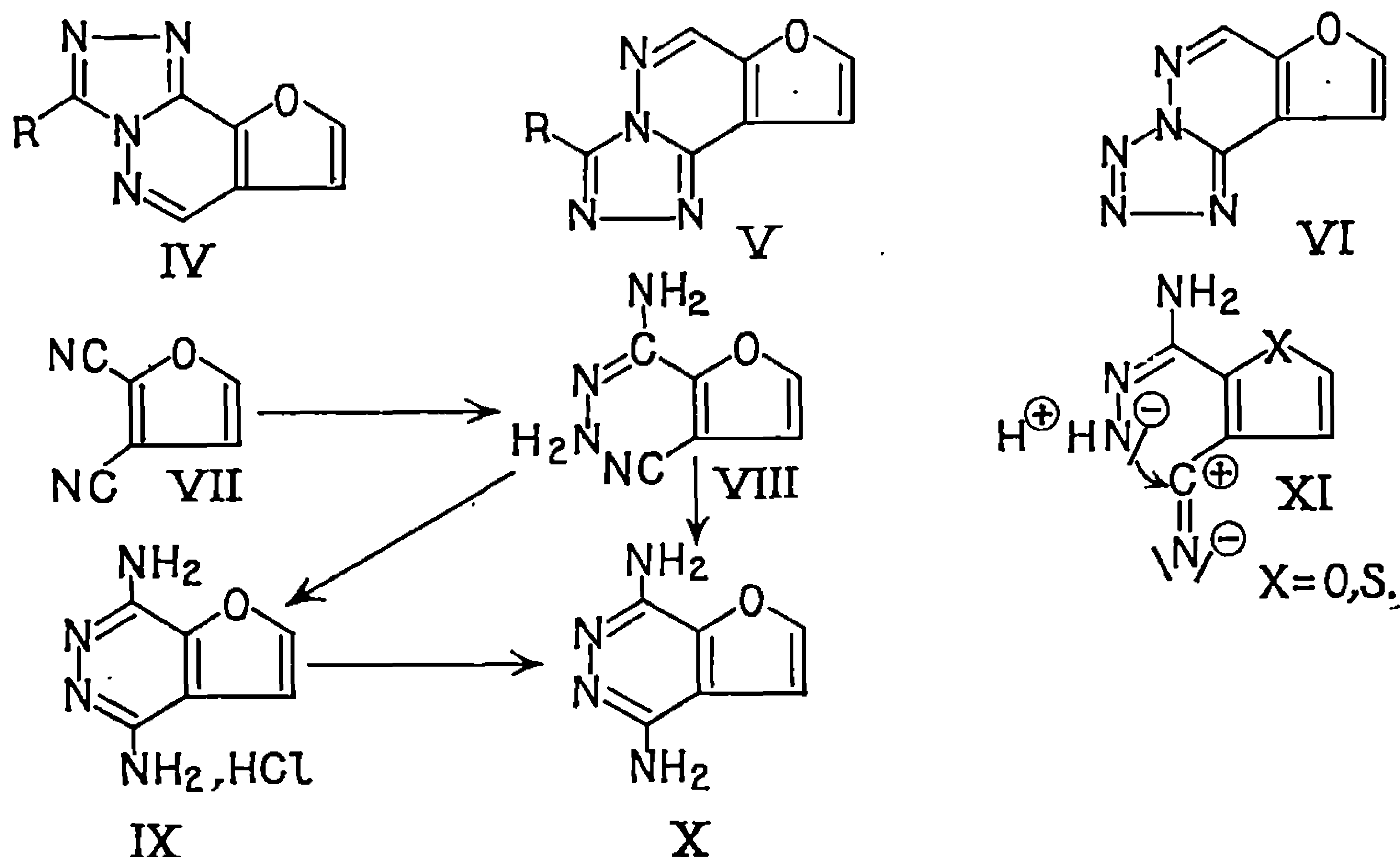
R.	R1.	R2.	F (°C).	R.	R1.	R2.	F (°C).	R.	R1.	R2.	F (°C).	R.	R1.	R2.	F (°C).
CH_3	H	H	217 ([a])	CH_3	OCH_3	Cl	109	H	H	$N(CH_2)_4$	145	CH_3	$N(CH_2)_4$	Cl	151
H	CH_3	H	95	H	OC_2H_5	Cl	66	H	$N(CH_2)_4$	Cl	130	CH_3	$N(CH_2)_5$	Cl	92
H	H	CH_3	80	H	$N(C_2H_5)_2$	H	96	H	$N(CH_2)_5$	Cl	125	CH_3	$N(CH_2CH_2)_2O$	Cl	195
H	OC_2H_5	H	131	H	$N(CH_2)_4$	H	240 ([b])	H	$N(CH_2CH_2)_2O$	Cl	205	CH_3	$N(CH_2)_5$	Cl	236 ([b])
H	OC_6H_5	H	115	H	$N(CH_2)_5$	H	217 ([b])	H	$NHNH_2$	Cl	260	CH_3	$N(CH_2)_4$	Cl	277 ([b])
H	H	OC_6H_5	92	H	$NHNH_2$	H	213								

([a]) Chlorhydrate; ([b]) Iodométhylates.

présentent de fortes bandes C=S vers 1240 cm^{-1}. Avec le thioglycolate de méthyle sodé on obtient la carbométhoxyméthylthio-4 furopyridazine, F 105° et la carbométhoxyméthylthio-7 furopyridazine, F 90°.

En milieu alcalin, les thioxo-4 et -7 dihydrofuropyridazines subissent des attaques électrophiles de la part de réactifs tels que le sulfate de diméthyle, le chlorure de benzyle, le chloracétonitrile et l'acide monochloracétique; on obtient les dérivés suivants : benzylthio-4 furopyridazine, F 115°, carboxyméthylthio-4 furopyridazine, F 262°, cyanométhylthio-4 furopyridazine, F 171°, méthylthio-7 furopyridazine, F 114°, benzylthio-7 furopyridazine, F 80° et carboxyméthylthio-7 furopyridazine, F 240°.

Traitées par les acides formique et acétique, les hydrazino-1 et -4 furopyridazines donnent des *s*-triazolofuropyridazines (IV) et (V), *s*-triazolo-[1.2-*b*] furo-[2.3-*d*] pyridazine, F 238°, méthyl-7 *s*-triazolo-[1.2-*b*]furo-[2.3-*d*] pyridazine, F 250°, *s*-triazolo-[2.1-*f*] furo-[2.3-*d*] pyridazine, F 200° et méthyl-6 *s*-triazolo-[2.1-*f*] furo-[2.3-*d*] pyridazine, F 256°. La réaction de l'hydrazino-4 furopyridazine avec l'acide nitreux fournit la tétrazolofuropyridazine (VI), F 174°.



Le dicyano-2.3 furanne (VII) [3] est cyclisé avec l'hydrazine en diamino-4.7 furopyridazine X. Nous avons observé avec le dicyano-2.3 thiophène une réaction analogue conduisant à la diamino-1.4 thiénopyridazine [4]. L'isolement, dans le cas du furanne d'un nitrile-hydrazidine intermédiaire auquel nous donnons provisoirement la structure (VIII) permet de proposer pour ces cyclisations le mécanisme suivant : attaque nucléophile de l'hydrazine menant à un nitrile-hydrazidine, puis attaque nucléophile interne du groupe $=N-NH_2$ sur le nitrile avec stabilisation par fixation d'un proton du groupe NH_2 [structure (XI)]. La cyano-3 (ou -2) furylhydrazidine-2 (ou -3) est obtenue par chauffage du dini-

trile (VII) avec l'hydrazine dans l'éthanol, $C_6H_8N_4O$, H_2O, F 94°; dérivé N-benzoylé, $C_{13}H_{10}N_4O_2$, F 272°. Par chauffage à reflux dans le xylène elle est cyclisée en diamine (X), $C_6H_6N_4O$, H_2O, F 220° dont le chlorhydrate (IX) est préparé par saturation d'une solution éthanolique de (VIII) par l'acide chlorhydrique, $C_6H_7ClN_4O$, F 285°. Traité par la soude, ce chlorhydrate fournit la diamine (X). Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) M. Robba, M. C. Zaluski et B. Roques, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 814.
([2]) M. Robba, M. C. Zaluski et B. Roques, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 413.
([3]) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1715.
([4]) M. Robba, B. Roques et Y. Le Guen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4220.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,*
17, *rue Descartes, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les orientations en ortho et para dans les réactions de dimérisation obtenues par l'intermédiaire d'organomagnésiens ou d'organolithiens, en présence de faibles quantités d'halogénures de métaux de transition. Cas particulier des dimères cyclaniques.* Note (*) de MM. **Guy Adda** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les réactions de dimérisation par les organomagnésiens ou les organolithiens, les positions ortho et para sont préfésentielles. Dans le cas particulier des radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, menthyle, l'effet cage du solvant devient important, et l'on observe la production des dimères correspondants.

Nous avons précédemment montré l'importance du rôle des solvants dans les réactions de dimérisation radicalaire à partir des organomagnésiens [1]. L'une des propriétés caractéristiques des radicaux libres arylés est leur aptitude à réagir sur les composés aromatiques en donnant dans la presque totalité des cas, la réaction suivante :



$$R^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow R{-}C_6H_5 + [H^{\cdot}].$$

Généralement on observe des orientations préférentielles; la nature des substituants, leur position sur le noyau aromatique, ont des influences déterminantes sur la constitution du composé final. Les radicaux libres aryliques, sont moins réactifs que les radicaux libres aliphatiques. L'effet

Tableau I.

Dimères.	Rendements % observés avec les organomagnésiens.	Rendements % observés avec les organolithiens.
Diphényle	89	75
Diméthyl-2.2' diphényle	70	65
Diméthyl-4.4' diphényle	82	62
Diéthyl-4.4' diphényle	61	57
Dipropyl-4.4' diphényle	47	45
Diisopropyl-4.4' diphényle	50	60
Diterbutyl-4.4' diphényle tétraphényl-1.1.2.2 éthane	60	60
2.2'-dianisol	55	60
4.4'-dianisol	64	67
2.2'-diphénétol	56	60
4.4'-diphénétol	60	68
Diméthoxy-2.2' diméthyl-5.5' diphényle	50	55
Bis-méthyl-mercapto-4.4' diphényle	65	
Bis-propyl-mercapto-4.4' diphényle	61	
Dicyclopentyle	45	43
Dicyclohexyle	50	45
Dimenthyle	43	47

Amorceur : chlorure de cobalt anhydre, 0,0125 M. Organomagnésien, organolithien, 0,17 M. Solvant : éther.

cage du solvant [effet Frank-Rabinovitch (2)] freinant la diffusion de ces derniers, facilite les réactions de dimérisation. Nous avons étudié des réactions de dimérisation radicalaire, provoquées par l'addition de sels métalliques, tels que des halogénures de métaux de transition, jouant le rôle d'amorceur, dans un organomagnésien ou un organolithien, afin d'examiner si l'on observait des orientations analogues.

Nous avons préparé les dimères suivants, en utilisant la méthode indiquée précédemment (3). Les résultats sont groupés dans le tableau I.

L'examen des résultats ci-dessus montrent que les rendements sont élevés pour les substituants suivants : méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, tertiobutyl, phényl, méthoxy, éthoxy, situés, soit en ortho, soit en para. Il en est de même pour les radicaux thiyls (4) dans le cas des organomagnésiens. (Dans les conditions expérimentales utilisées, l'emploi des organolithiens conduit à des poly mères.)

Tous les essais destinés à provoquer la formation de dimères en position méta ont échoué ou ont donné le dimère en quantité très faible, souvent infime. L'orientation préférentielle se situe donc en ortho et en para. Ceci confirme la théorie de Hey (2). Nous avons également obtenu avec des rendements appréciables le dimenthyle, le dicyclopentyle et le dicyclohexyle, par les magnésiens ou les lithiens. Le rendement en dimères, dans le cas des radicaux libres aliphatiques, est en général inférieur à celui observé dans la production de dimères aromatiques. Pour expliquer ces résultats, on peut invoquer une réactivité et une instabilité plus grandes des radicaux libres alkyls et l'existence d'une réaction parasite du type Wurtz (5).

Cependant, dans le cas particulier des radicaux cyclopentyle, cyclohexyle et menthyle, la configuration structurale diminue leur réactivité; cette dernière est inférieure à celle des radicaux libres aliphatiques, se rapprochant plutôt de celle des radicaux libres arylés. L'effet cage ou effet Frank-Rabinowitch est alors important et la réaction de dimérisation devient prépondérante.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) J.-M. Pléau et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 316.
(2) D. H. Hey et W. A. Waters, *Chem. Rev.*, 21, 1937, p. 169.
(3) J. Morizur et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.
(4) B. Salin et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2163.
(5) G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 771 et 1131.

(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie organique appliquée, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'homaline, nouveau type d'alcaloïde isolé d'un* Homalium *sp. africain (Flacourtiacées)*. Note (*) de Mlle Mary Païs, MM. Georges Rattle, Roger Sarfati et François-Xavier Jarreau, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'homaline, $C_{30}H_{42}O_2N_4$, a été retirée des feuilles d'un *Homalium* africain. Sa structure qui comporte deux fonctions amides et deux groupes amines tertiaires résulte de la condensation de deux molécules de N-méthylphénylalanine avec un dérivé de la putrescine.

La présence d'alcaloïdes a été signalée dans une Flacourtiacée australienne, l'*Homalium alnifolium* (1). Des feuilles d'un *Homalium* africain récolté en Guinée forestière, nous avons isolé un nouvel alcaloïde dénommé *homaline*.

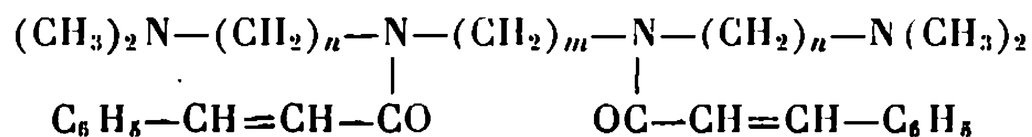
L'homaline, $C_{30}H_{42}O_2N_4$ (2), F 134°, $[\alpha]_D - 34°$ ($CHCl_3$), est dibasique et conduit à un dichlorhydrate. La formule brute est confirmée par spectrométrie de masse ($M^+ = 490$). Le *spectre infrarouge* permet de mettre en évidence des groupes amides (ν 1630 cm^{-1}) et le *spectre de R. M. N.*, la présence de deux cycles benzéniques monosubstitués porteurs d'une chaîne aliphatique (singulet, 10 protons à τ 2,73), de deux NCH_3 basiques (singulet, 6 protons à τ 7,73), de quatre méthylènes non liés à des hétéroatomes (signaux entre τ 8,1 et 8,4) ainsi que d'un certain nombre de protons voisins d'hétéroatomes (entre τ 5,85 et 7,70). Ces données permettent de dire que les deux atomes d'azote non basiques de l'homaline sont engagés dans des fonctions amides et que, en dehors des deux cycles benzèniques et des deux NCH_3 basiques, le reste de la molécule est constitué par un squelette carboné saturé comportant deux cycles.

La présence des deux fonctions amides est confirmée par l'obtention par réduction (AlH_4Li/tétrahydrofuranne) d'un dérivé non oxygéné de formule brute $C_{30}H_{40}N_4$ (spectre de masse, $M^+ = 462$) caractérisé sous forme d'un dipicrate $C_{42}H_{52}O_{14}N_{10}$, F 140°, $[\alpha]_D + 15°$ (méthanol).

L'hydrolyse acide de l'homaline conduit à l'acide cinnamique *trans*. D'autre part, par action de l'iodure de méthyle, on obtient un mélange de mono et de di-iodo méthylates. Ce mélange, par simple passage sur échangeur d'ion (« I. R. A. 410 ») subit une élimination d'Hofmann spontanée conduisant à deux bases méthines, non cristallisées, mais séparées à l'état pur par chromatographie sur silice. La base méthine correspondant au monoiodométhylate, $C_{31}H_{44}O_2N_4$ (spectre de masse, $M^+ = 504$) conserve un pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D - 20°$ ($CHCl_3$). La base méthine dérivée du diiodométhylate, $C_{32}H_{46}O_2N_4$ (spectre de masse, $M^+ = 518$) n'a pas de pouvoir rotatoire. Elle est caractérisée sous forme d'un dichlorhydrate.

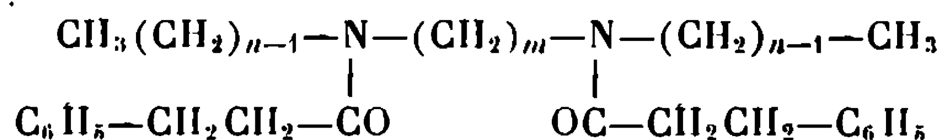
cristallisé, F 231°, dont le spectre ultraviolet présente les maximums à λ 220 et 281 mμ (log ε 4,40 et 4,54) d'un chromophore du type cinnamique.

Étant donnée la duplication de tous les éléments de la molécule on doit penser à une symétrie de celle-ci, confirmée par la formation d'un seul monoiodométhylate. La base méthine résultant du diiodométhylate par ouverture de deux cycles au niveau des deux groupes NCH_3 basiques de l'homaline doit avoir une structure du type suivant :



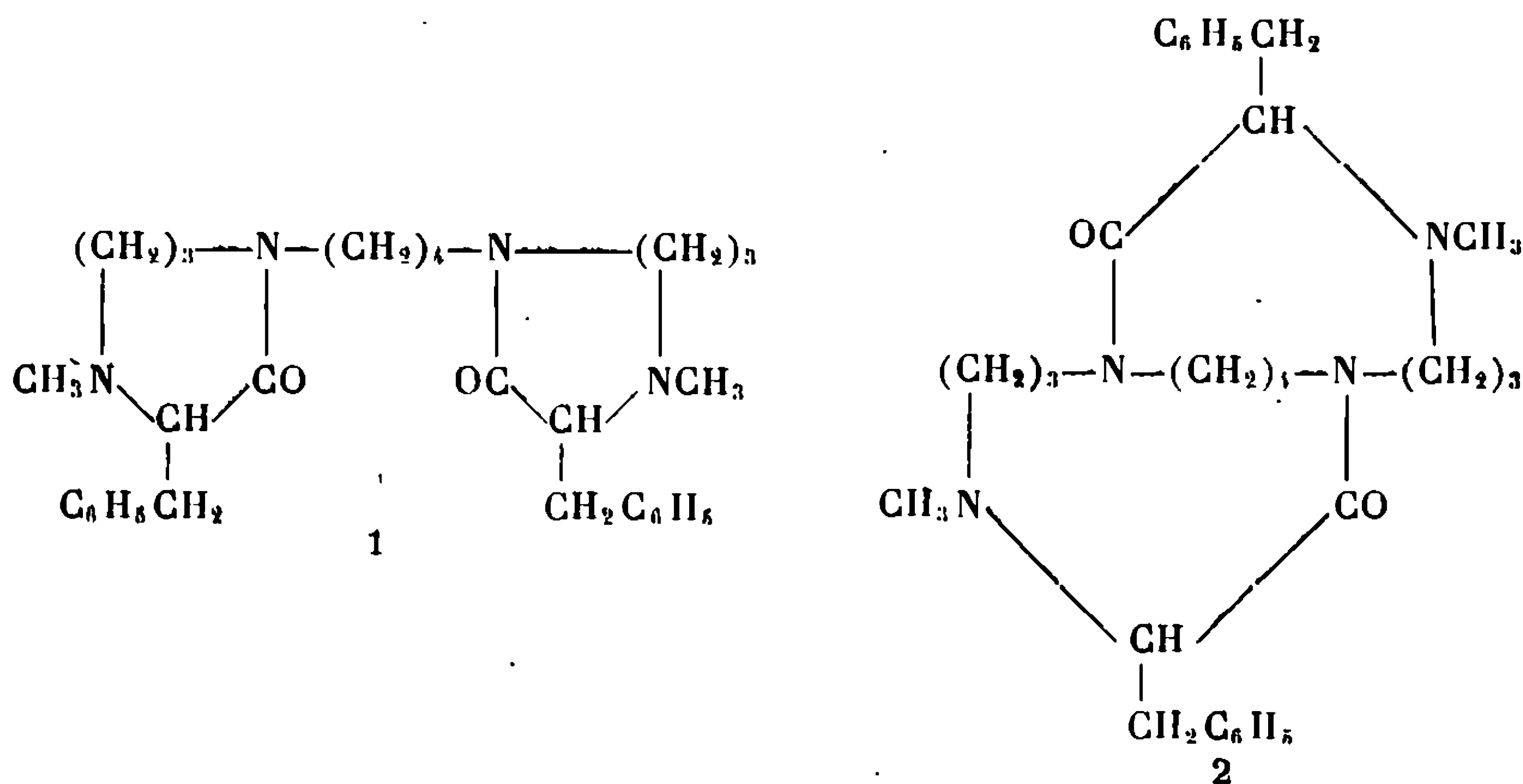
avec les deux alternatives : $n = 3$ et $m = 4$ ou $n = 2$ et $m = 6$.

Une seconde dégradation d'Hofmann, réalisée à partir du diiodométhylate de cette base méthine conduit, après réduction catalytique (C/Pd), à un produit neutre $C_{28}H_{40}O_2N_2$ (spectre de masse, $M^+ = 436$) pouvant être formulé comme suit :



L'hydrogénolyse des deux groupes amides [Li/éthylamine ([3])] conduit à une diamine qui a été identifiée à la N, N'-dipropylputrescine ($n = 3$, $m = 4$), $C_{10}H_{24}N_2$, dipicrate, F 196° (alcool), préparée d'autre part par synthèse.

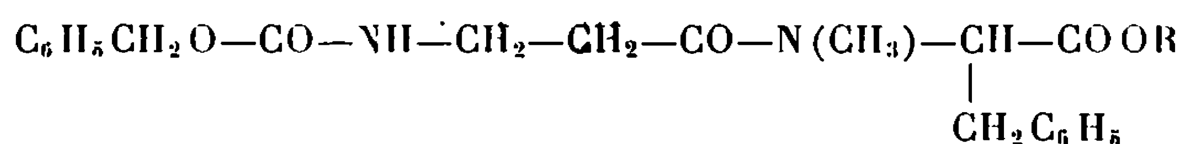
L'homaline ne peut donc répondre qu'à l'une des deux structures (1) ou (2) donnant par ouverture des deux cycles au cours de la dégradation d'Hofmann une même base méthine :



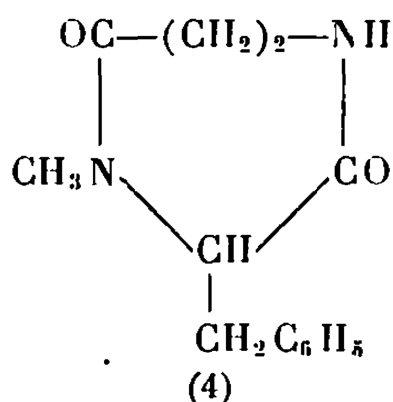
La synthèse de la base (7) de formule brute $C_{30}H_{48}N_4$, correspondant au produit de réduction par l'aluminohydrure de lithium qui serait obtenu à partir de (1), a été réalisée comme suit :

L'ester méthylique de la N-méthyl L-phénylalanine a été condensé avec la N-carbobenzoxy β-alanine, par la méthode au chlorure d'acide ([4]) pour donner l'ester méthylique (3), R = CH_3, de la N-carbobenzoxy β-alanyl L-phénylalanine.

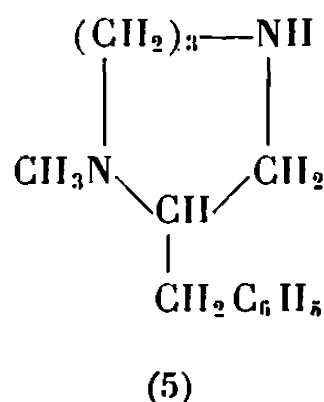
L'ester méthylique, hydrolysé par la soude diluée à froid, puis traité par le *p*-nitrophénol, en présence de dicyclohexylcarbodiimide ([5]) conduit à l'ester du *p*-nitrophénol (3), R = $NO_2C_6H_4$. Le groupe protecteur N-carbobenzoxy est coupé par action d'une solution à 30 % de HBr dans l'acide acétique et la cyclisation est réalisée par traitement dans un mélange de diméthylformamide et de pyridine ([6]). On obtient le diamide cyclique (4), $C_{13}H_{16}O_2N_2$, F 134°, ne présentant plus de pouvoir rotatoire, par suite d'une racémisation au stade de l'estérification par le *p*-nitrophénol ([7]) :



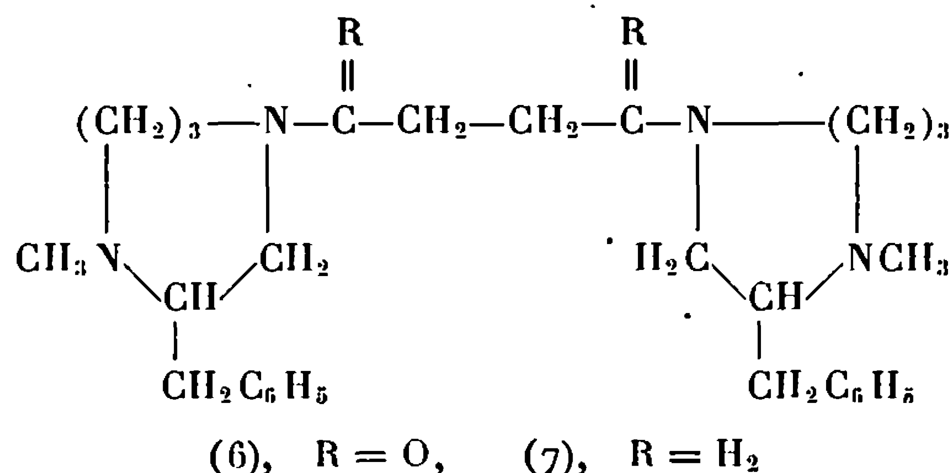
3



(4)



(5)



(6), R = O, (7), R = H_2

Les spectres infrarouge [ν(C=O) à 1650 cm^{-1} et ν(NH) à 3 400 cm^{-1}], de R. M. N. (singulet de NCH_3 à τ 7,33, singulet de 5 protons benzéniques à τ 2,70) et de masse (M^+ = 232) confirment la structure de (4). La réduction de 4 (AlH_4Li/tétrahydrofuranne) conduit à la diamine (5), isolée sous forme de dichlorhydrate, $C_{13}H_{20}N_2$, 2 ClH, F 228°. L'action d'une molécule de chlorure de succinyle sur deux molécules de (5), en présence d'une base, conduit au diamide (6) qui a été réduit en (7) par l'aluminohydrure de lithium dans le tétrahydrofuranne à l'ébullition. Le dérivé (7), $C_{30}H_{46}N_4$ (spectre de masse, M^+ = 462) est différent de celui obtenu par réduction de l'homaline dans les mêmes conditions (spectres infrarouge, de R. M. N. et de masse, R_f en chromatographie sur couche mince). L'homaline ne

peut donc avoir la structure (1) et la confirmation de la structure (2) devra être apportée par voie synthétique.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) L. J. WEBB, *An Australian phytochemical survey*, Part II, C.S.I.R.O. Australia, Bulletin n° 268, Melbourne, 1952.

(2) Les produits décrits donnent des analyses élémentaires satisfaisantes.

(3) D. HERLEM-GAULIER, F. KHUONG-HUU-LAINÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3476.

(4) M. M. SHEMYAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, V. I. IVANOV et A. A. KIRYUSHKIN, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 995.

(5) M. BODANSKY et V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5688.

(6) R. O. STUDER et W. LERGIER, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 460.

(7) J. KOVACS, L. KISFALUDY et M. Q. CEPRINI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 183.

(Centre National de la Recherche Scientifique,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
Departement de Chimie organique,
Groupe des Laboratoires de Gif-sur-Yvette, Essonne.)

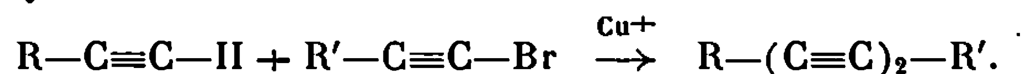
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la synthèse et de la décomposition d'un aldéhyde diacétylénique conjugué, le phényl-5 pentadiyne-2.4 al.* Note (*) de MM. **Alain Gorgues** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de l'acétal $C_6H_5—(C{\equiv}C)_2—CH(OEt)_2$ par couplage à partir du phénylbromoacétylène ou de l'acétal bromopropargylique. Formolyse de l'acétal et préparation de l'acide $C_6H_5—(C{\equiv}C)_2—CH{=}CH—CO_2H$. La décomposition de l'aldéhyde $C_6H_5—(C{\equiv}C)_2—CHO$ constitue une curieuse réaction de duplication avec dégagement de CO et formation de



$$C_6H_5—C{\equiv}C—CH{=}C(CHO)—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C_6H_5.$$

La chimie des composés à liaisons acétyléniques conjuguées a connu un grand développement au cours de ces dernières années. Cet essor est dû, d'une part à la mise en évidence de nombreux composés de ce type dans le règne végétal, d'autre part à la mise au point de méthodes de couplage des composés acétyléniques, en particulier la méthode de Cadiot et Chodkiewicz (1) :

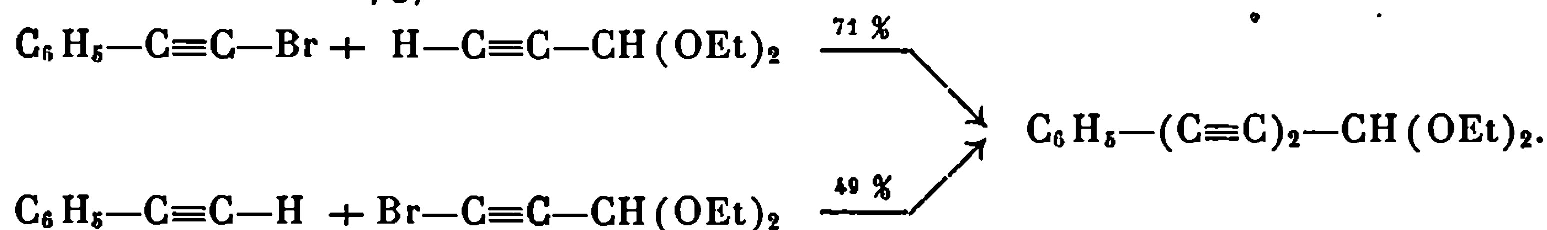


$$R—C{\equiv}C—H + R'—C{\equiv}C—Br \xrightarrow{Cu^+} R—(C{\equiv}C)_2—R'.$$

Il est toutefois remarquable qu'on ne trouve décrit dans la littérature que la préparation d'un nombre fort restreint d'aldéhydes ou d'acétals diacétyléniques généralement obtenus par réaction magnésienne.

Nous avons cherché à appliquer la méthode de couplage à la préparation de l'acétal du phénylpentadiynal qui, d'après J. Normant (2), n'est pas accessible par synthèse magnésienne [action de $Cl—C{\equiv}C—CH(OEt)_2$ sur le magnésien du phénylacétylène]. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une Communication en novembre 1966 (3). Nous venons d'avoir connaissance d'un Mémoire de Ward et Van Dorp (4) publié en juin 1967 décrivant la préparation de cet acétal par une méthode pratiquement identique à la nôtre. Ces auteurs n'ont toutefois pas entrepris l'étude de ce composé; ils ne signalent que sa transformation en dinitro-2.4 phénylhydrazone (non obtenue à l'état pur) et son hydrogénation en acétal du phényl-5 pentanal.

1. Synthèse de l'acétal $C_6H_5—(C{\equiv}C)_2—CH(OEt)_2$. — Nous avons, comme Ward et Van Dorp, utilisé comme dérivé bromé le phénylbromoacétylène ou l'acétal bromopropargylique dont nous avons récemment décrit un nouveau mode de préparation (5). Nos rendements sont légèrement supérieurs à ceux des auteurs hollandais (71 et 49 % respectivement au lieu de 63 et 28 %).



$$C_6H_5—C{\equiv}C—Br + H—C{\equiv}C—CH(OEt)_2 \xrightarrow{71\ \%} C_6H_5—(C{\equiv}C)_2—CH(OEt)_2.$$
$$C_6H_5—C{\equiv}C—H + Br—C{\equiv}C—CH(OEt)_2 \xrightarrow{49\ \%} C_6H_5—(C{\equiv}C)_2—CH(OEt)_2.$$

La première méthode donne non seulement un meilleur rendement mais est également beaucoup plus rapide (temps de condensation de 1 h environ

pour 0,1 mole d'acétal). L'acétal ne fut pas isolé par distillation mais par cristallisation à basse température du condensat additionné d'un peu de méthanol. C'est un solide incolore F (méthanol) 30-31°, $\nu_{C\equiv C}$ 2 246 cm^{-1} (dans CCl_4), qui se conserve parfaitement à l'abri de la lumière. Sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F (alcool + acétate d'éthyle) 183-184° obtenue en milieu sulfurique donne des chiffres corrects à l'analyse.

L'oxydation de l'acétal en solution acétique par $HNO_3 + H_2O_2$ conduit à l'acide correspondant, F 148° déc., (Rdt 15 %), accompagné d'une importante quantité de phényldiacétylène.

2. Aldéhyde $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CHO$. — Nous avons cherché à préparer cet aldéhyde en utilisant la méthode de formolyse des acétals que nous avons récemment décrite [5] : on obtient effectivement, après un temps de réaction de 10 mn à température ordinaire, une solution formique de l'aldéhyde attendu comme le montrent les deux essais suivants :

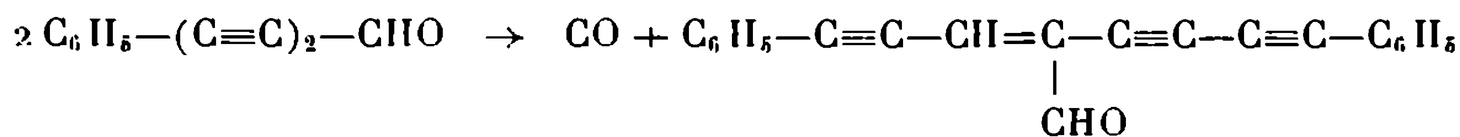
a. L'addition d'un grand excès de soude à cette solution conduit comme attendu, au phényldiacétylène isolé sous forme de sel de cuivre avec un rendement de 39 %.

b. L'addition d'une quantité légèrement supérieure à la théorie de $(C_6H_5)_3P=CH-CO_2Et$ puis, après dilution par un peu d'alcool absolu, d'une quantité suffisante de triéthylamine pour neutraliser l'acide formique, permet de préparer avec un rendement de 41 % l'acide $C_6H_5-C\equiv C)_2-CH=CH-CO_2H$ *trans*, F (benzène) 179,5-181°,5 déjà préparé par une autre méthode [6] et dont la structure a été confirmée en la transformant après hydrogénation en l'amide $C_6H_5-(CH_2)_6-CONH_2$, F 88-89°,5 (litt. 89°).

3. Diphényl-1.8 formyl-4 octène-3 triyne-1.5.7. — L'aldéhyde $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CHO$ est très peu stable. Lorsqu'on cherche à l'isoler de sa solution formique, soit par dilution, soit par évaporation de l'acide sous vide, il se décompose avec formation d'un solide jaune vif (après recristallisation dans l'anhydride acétique) F 192,5-131°,5, de formule $C_{24}H_{12}O$, donnant une dinitro-2.4 phénylhydrazone F (acétate d'éthyle + alcool) : 194-195° (déc.).

Cette décomposition a pu être suivie par spectrophotométrie infrarouge. L'évaporation rapide de l'acide formique conduit à un liquide brun possédant une forte bande C=O à 6,03 μ. Ce liquide se décompose rapidement (au bout de quelques minutes) dans la cellule de mesure avec apparition d'une deuxième bande C=O à 5,90 μ dont l'intensité croît peu à peu tandis que corrélativement la première bande s'affaiblit et que le liquide cristallise.

Nous avons pu montrer que cette transformation résultait d'une curieuse réaction de duplication :



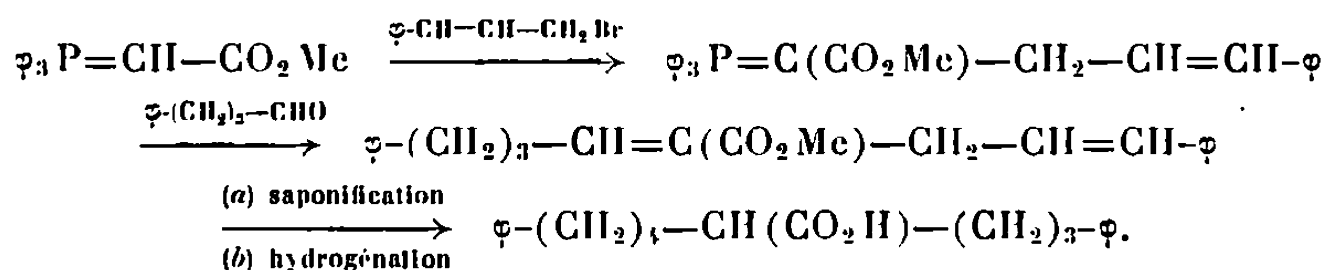
$$2\,C_6H_5-(C\equiv C)_2-CHO \rightarrow CO + C_6H_5-C\equiv C-CH=C(CHO)-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$$

Le dégagement d'oxyde de carbone a pu être mis en évidence et la structure du composé formé (isolé après recristallisation avec un rendement de 51,5 % par rapport à l'acétal) établie de la façon suivante :

a. Spectre infrarouge (en solution dans CCl_4) : Bandes C≡C à 2187 et 2 217, C=O à 1705; C—H aldéhyde à 2 736 et 2 841 cm^{-1}.

b. Spectre de R. M. N. : 10 protons aromatiques, 1 proton aldéhydique à $10{,}2.10^{-6}$ et un proton éthylénique à $7{,}2.10^{-6}$ (par rapport au T. M. S.); il n'y a pas de couplage entre ces deux derniers protons.

c. L'oxydation chromique mène avec un rendement de 77 % à un acide F (benzène) 180-184° (déc.) qui fut hydrogéné en présence de nickel de Raney puis transformé en anilide, F (alcool dilué) : 80-82°,5. L'acide saturé fut identifié (spectre, F et spectre de l'anilide) au carboxy-4 diphényl-1.8 octane dont nous avons fait la synthèse à partir du phénylbutanal en utilisant un phosphorane préparé à partir du bromure de cinnamyle selon la méthode de Bestmann et Schulz (7) :



Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

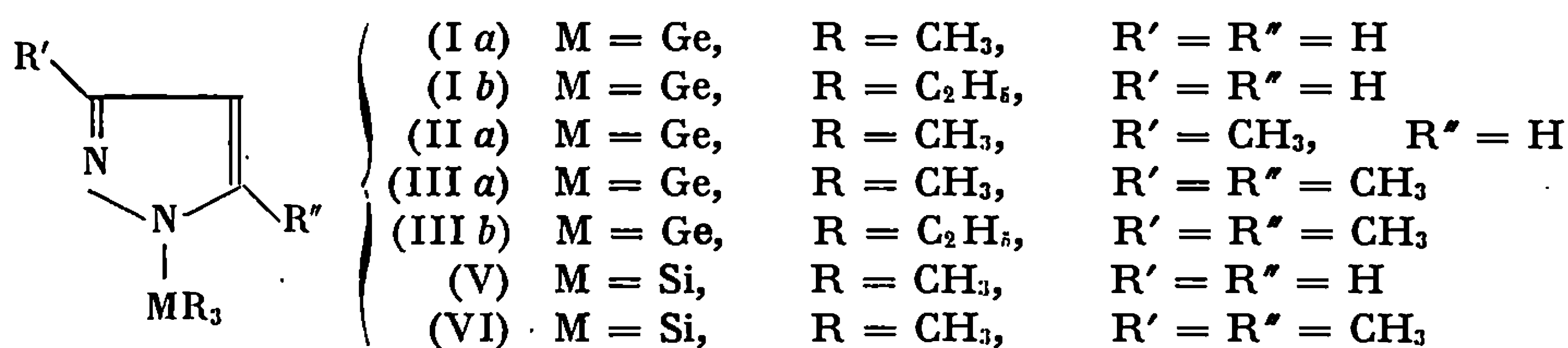
(1) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 1055; W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 13e série, 2, 1957, p. 819.
(2) J. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1891.
(3) A. Gorgues et E. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 772.
(4) J. P. Ward et D. A. Van Dorp, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 86, 1967, p. 545.
(5) A. Gorgues, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1130.
(6) W. Chodkiewicz et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2171.
(7) H. J. Bestmann et H. Schulz, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2921.

(Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

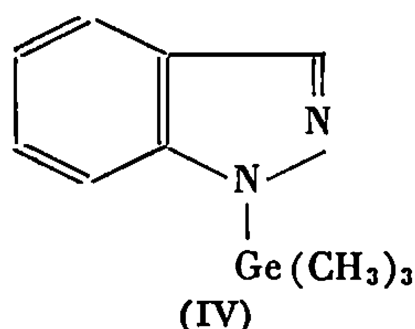
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude R. M. N. de pyrazoles et indazoles substitués à l'azote par du germanium et du silicium.* Note (*) de M. **José Elguero**, Mme **Monique Rivière-Baudet** et M. **Jacques Satgé**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude R. M. N. d'une série de dérivés N-germylés et sililés du pyrazole et d'un dérivé N-germylé de l'indazole a été effectuée et les valeurs des déplacements chimiques comparés à ceux des dérivés N-alcoylés.

Parallèlement à des recherches en série N-bis-diméthylaminophosphinée [1], nous avons effectué la synthèse et l'étude R. M. N. de pyrazoles possédant la liaison N-Ge et N-Si. Des dérivés analogues de certains azoles ont déjà été décrits [[3], [4], [4a]].



et

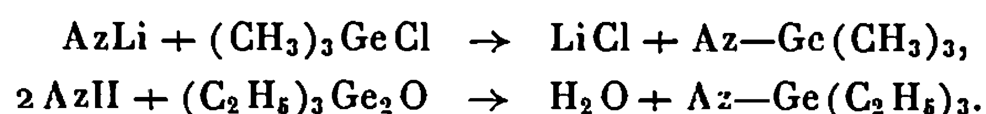


(IV)

Les produits (II) à (VI) (tableau I) sont préparés par réaction de transamination



(AzH = azole; H est le proton lié à l'azote; M = Ge ou Si). Les deux dérivés (I *a*) et (I *b*) sont obtenus par des méthodes décrites précédemment [[2], [3]]; respectivement :



La R. M. N. (*voir* plus loin) montre qu'avec le méthyl-3 (5) pyrazole se forme uniquement l'isomère (II *a*) et qu'avec l'indazole, le seul dérivé isolé a la structure (IV). Il faut d'ailleurs répéter ici ce que nous avons déjà mentionné [1], concernant la possibilité d'une isomérisation dans les conditions de la réaction.

L'attribution des différents signaux R. M. N. a été résolue selon les critères déjà proposés [5]. Pour les dérivés du pyrazole, H_5 est plus couplé que H_3 et H_3 est élargi par relaxation quadrupolaire de l'atome d'azote

TABLEAU I.

Produit.	N°	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	Analyse : trouvé %.	
Triméthylgermyl-1 pyrazole	(I *a*)	106/65	1,4859	C 40,56;	H 6,67 (*)
Triéthylgermyl-1 pyrazole	(I *b*)	121/23	1,4878	C 47,50;	H 8,21
Triméthylgermyl-1 méthyl-3 pyrazole	(II *a*)	95/25	1,4860	C 42,22;	H 7,14
Triméthylgermyl-1 diméthyl-3.5 pyrazole	(III *a*)	109/28	1,4900	C 45,43;	H 7,76
Triéthylgermyl-1 diméthyl-3.5 pyrazole	(III *b*)	121/10	1,4939	C 51,83;	H 8,84
Triméthylgermyl-1 indazole	(IV)	146/15	1,5668	C 51,56;	H 5,99
Triméthylsilyl-1 pyrazole	(V)	69/36	1,4598	C 51,55;	H 8,81
Triméthylsilyl-1 diméthyl-3.5 pyrazole	(VI)	84/18	–	C 57,81;	H 10,07

(*) La R. M. N. a mis en évidence pour ce produit la présence de 7 à 8 % de $[(CH_3)_3Ge]_2O$.

en 2. Pour les dérivés du diméthyl-3.5 pyrazole, le méthyle en 5 est couplé de façon appréciable (∼ 0,7 Hz) avec le proton en 4.

Pour la série de l'indazole, la faible variation de déplacement chimique de H_3 en passant de $CDCl_3$ à l'acétone ($+ 0,10.10^{-6}$) conduit à rejeter une structure isoindazole en faveur de (IV) [*cf.* (6)].

Comme pour les pyrazoles N-alcoylés (7) les substituants (protons ou méthyles) en position 5 résonnent dans C_6D_6 à des champs plus élevés que ceux en position 3; les effets de solvant en passant du CCl_4 au benzène,

TABLEAU II.

N°	CCl_4.			
	R_1.	R_3.	R_4.	R_5.
(I *a*)	9,37	2,43 (dmr)	3,81 (q) $J_{34} = 1,6$	2,58 (d) $J_{45} = 2,2$
(I *b*)	8,86 (*)	2,49 (dmr)	3,83 (q) $J_{34} = 1,6$	2,63 (d) $J_{45} = 2,3$
(II *a*)	9,40	7,79	4,07 (d)	2,74 (d) $J_{45} = 2,1$
(III *a*)	9,37	7,89	4,34 (é)	7,80 (d) $J_{45} = 0,6$
(III *b*)	8,85 (*)	7,88	4,35 (é)	7,80 (d) $J_{45} = 0,6$
(V)	9,59	2,37 (d, é)	3,79 (q) $J_{34} = 1,5$	2,47 (d) $J_{45} = 2,4$
(VI)	9,58	7,87	4,28 (é) $J_{45} = 0,8$	7,78 (d)
	CCl_4.			
(IV)	9,33	1,94 (d) (**) $J_{37} = 0,95$	2,32 à 3,20	

d : doublet; é : signal élargi; t : triplet; q : quartet; dmr : doublet mal résolu.

(*) Il s'agit d'un système A_2B_3, dont ν_A est très proche de ν_B et qui se présente sous l'apparence d'un triplet.

(**) 1,78 τ dans $CDCl_3$.

TABLEAU II (*suite*).

N°	C_6D_6. R₁.	R₃.	R₄.	R₅.
(I *a*)	9,61	2,10 (dmr)	3,69 (q) $J_{34} = 1,6$	2,70 (d) $J_{45} = 2,2$
(I *b*)	9,00 (*)	2,10 (dmr)	3,66 (q) $J_{34} = 1,6$	2,61 (d) $J_{45} = 2,2$
(II *a*)	9,61	7,65	3,90 (d)	2,76 (d) $J_{45} = 2,0$
(III *a*)	9,53	7,67	4,12 (é)	7,96 (d) $J_{45} = 0,6$
(III *b*)	8,97 (*)	7,68	4,12 (é)	7,94 (d) $J_{45} = 0,6$
(V)	9,74	2,13 (d, é)	3,74 (q) $J_{34} = 1,4$	2,62 (d) $J_{45} = 2,5$
(VI)	9,67	7,71	4,18 (é)	7,96 (d) $J_{45} = 0,8$
	C_6D_6.			
(IV)	9,22	1,88 (d) $J_{37} = 0,95$	2,20 à 3,10	

sont par contre plus faibles que pour les séries N—C et s'approchent de la série N—P ([1]). Si l'on admet que le benzène agit comme un donneur d'électrons vers l'endroit le plus accepteur du soluté ([8]) (qui ici se situerait près de l'hétéroatome métallique), on comprend que son effet sur les déplacements chimiques des substituants fixés sur le noyau pyrazolique soit faible.

Enfin si l'on compare pour les dérivés du pyrazole, dans $CDCl_3$, les séries N—C ([7]), N—Ge et N—Si, on constate un déblindage progressif de tous les signaux du cycle pyrazolique (H_3 : 2,48-2,18-2,17; H_4 : 3,78-3,62-3,63; H_5 : 2,48-2,43-2,36) ainsi qu'une différence de plus en plus marquée entre J_{34} et J_{45} (J_{34} : 2,0-1,6-1,5; J_{45} : 2,3-2,3-2,4), ce qui correspond à un caractère plus net des simples et des doubles liaisons du noyau pyrazole.

Sur la base des électronégativités généralement admises du carbone, du germanium et du silicium [([9]), ([10])], on pouvait s'attendre au résultat contraire. On peut en conclure que les effets inductifs sont largement contrebalancés par les interactions $p\pi$-$d\pi$ entre le doublet libre de l'azote en 1 et les orbitales 3 *d* du silicium et 4 *d* du germanium. Ces interactions, qui appauvrissent en électrons le cycle pyrazolique, diminuent son caractère aromatique.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) J. ELGUERO et R. WOLF, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1507.

([2]) J. SATGE, M. LESBRE et M. BAUDET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4733.

([3]) F. RIJKENS, M. J. JANSSEN et G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1597.

[4] L. Birkofer et A. Ritter, *Angew. chem. Int. Ed.*, 4, 1965, p. 417.
[4a] L. Birkofer et P. Wegner, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2512.
[5] J. Elguero et R. Jacquier, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1242.
[6] J. Elguero, A. Fruchier et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2075.
[7] J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.
[8] J. Ronayne et D. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 540.
[9] A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chim.*, 5, 1958, p. 269.
[10] J. F. Labarre, M. Massol et J. Satge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 736.

(*Service Chimie PC* 1, *Faculté des Sciences, E.N.S.C.M.*,
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault*
et *Laboratoire des Organométalliques*,
E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectrométrie infrarouge, des constituants de clinkers « Portland ».* Note (*) de M. **Alexis Baron** (1), présentée par M. Jean Lecomte.

La présente Note a pour objet de fournir les premiers résultats d'un travail en cours, consacré à l'étude de l'hydratation des ciments et de leurs constituants par la spectrométrie infrarouge.

Avant d'aborder le problème de l'analyse proprement dite des produits d'hydratation des ciments, il nous a fallu définir les critères permettant de distinguer les quatre phases principales des clinkers « Portland ».

Nos résultats expérimentaux nous ont montré qu'il n'était pas possible, dans notre cas, d'attribuer toutes les bandes d'absorption infrarouge observées dans le domaine spectral compris entre 10 et 16 μ, aux constituants purs des clinkers ainsi que cela avait déjà été proposé dans d'autres cas (2a).

Nous avons alors été amenés à analyser les spectres d'absorption infrarouge des composés suivants :

— le silicate tricalcique : $3\,CaO, SiO_2$;

— le silicate dicalcique β : $2\,CaO, SiO_2\beta$;

— les mélanges des deux phases alumineuse et alumino-ferritique obtenus par attaque des clinkers à l'acide salicylique. Cette attaque est sélective, ainsi que cela a déjà été démontré [(2b), (3)].

Ces composés ont été préparés en vue d'une étude plus générale des constituants des ciments et certains résultats partiels ont déjà fait l'objet de publications [(4), (5)].

Dans notre étude par la spectrométrie d'absorption infrarouge les produits à examiner ont été préparés selon les techniques classiques de l'analyse des matériaux pulvérulents (6) :

— enrobage dans des liants solides (KBr) ou liquides (huile fluorée ou vaseline);

— dépôt d'une pâte sur un cristal, après évaporation du solvant on obtient une pellicule du matériau à étudier.

Le spectre d'absorption infrarouge du silicate dicalcique β est identique à celui déjà trouvé [(2c), (7)] : il présente les bandes caractéristiques d'absorption à 10,1, 10,9, 11,25 et 11,9 μ et nous retiendrons aussi la première pour l'identifier dans un clinker « Portland » (2a).

Nous avons obtenu, dans le cas du silicate tricalcique, les bandes d'absorption caractéristiques à 10,7, 11,4 et 12,3 μ et nous retiendrons la première pour identifier dans le clinker « Portland » la phase pure du silicate tricalcique ou la solution solide correspondante (alite) qui présente les mêmes bandes d'absorption infrarouge ([7]).

Dans le cas des mélanges de phases alumineuse et alumino-ferritique, nous obtenons généralement des bandes d'absorption nombreuses et bien résolues pour certaines.

Le premier groupe des bandes bien résolues observées à 11,25, 11,45, 12,75 et 13,85 μ est caractéristique d'une phase alumineuse constituée par des solutions solides d'oxydes de sodium et de potassium dans l'aluminate tricalcique ([8]).

L'identification de la phase alumino-ferritique, associée dans nos mélanges à la phase alumineuse, peut être faite à partir d'un deuxième groupe de bandes d'absorption. On sait que les bandes nettes des diverses phases alumino-ferritiques prises isolément ([9]) ne se retrouvent pas dans les clinkers chauffés à hautes températures ([10]) et la distinction de cette phase ne peut être faite qu'à partir de bandes diffuses centrées sur 13,0, 13,4, 14,0 et 15,0 μ.

Ces premiers résultats montrent qu'il est possible d'attribuer les diverses bandes d'absorption infrarouge observées dans les clinkers « Portland » aux quatre constituants principaux et plus précisément à leurs solutions solides dans le cas des deux phases alumineuses.

La méthode apporte ainsi des données structurales précisant les résultats fournis par les méthodes classiques de détermination de la composition minéralogique des clinkers Portland ([11]).

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) Ce travail a été réalisé avec l'aide de Mlle Nicole Bacco, Technicienne au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.

([2]) H. G. Midgley, *The chemistry of cements*, édité par H. F. W. Taylor, Academic Press, 1964 : (*a*) vol. 1, p. 117-118 et 122; (*b*) vol. 1, p. 109-111; (*c*) vol. 2, p. 289-309.

([3]) J. Schwartz, *Thèse d'Ingénieur C. N. A. M.*, Paris, 1967.

([4]) R. Sierra, *J. Microscopie* (à paraître).

([5]) N. Musikas, *Bull. Liaison Labo. Routiers Ponts et Chaussées*, n° 27, 1967, p. 31-37.

([6]) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, édité par S. Flugge, Springer Verlag, XXVI, 1958, p. 244-325.

([7]) H. Lehman et H. Dutz, *Tonind. Z.*, 83, n° 10, 1959, p. 219-228.

([8]) D. E. Day, *Analytical Techniques for hydraulic cement and concrete*, A. S. T. M.-S. T. P. 395, 1965, p. 48-57.

([9]) P. Tarte, *Rev. Chim. minér.*, 1, 1964, p. 425-438.

([10]) P. Tarte, *Silicates industriels*, septembre 1966, p. 343-352.

([11]) R. Sierra, *Construction*, 18, n° 2, 1963, p. 429-441.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,*
58, *boulevard Lefebvre, Paris,* 15e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mécanismes de conduction dans le nitrobenzène pur.* Note (*) de MM. **Noël Félici, Yves Ayant** et **Robert Tobazéon**, transmise par M. Louis Néel.

L'injection de porteurs dans le nitrobenzène pur par une électrode métallique sous champ fort a été étudiée en l'associant à une électrode électrodialytique non émissive. Les porteurs négatifs sont des électrons qui séjournent tantôt dans des pièges, tantôt dans une bande de conduction étroite. Les porteurs positifs sont probablement des trous, mais leur formation dépend d'impuretés et de mécanismes non identifiés.

Depuis quelques années, il est possible de débarrasser les liquides fortement polaires de leurs impuretés électrolytiques beaucoup mieux que par les méthodes classiques, en faisant appel à l'échange d'ions [1] et à l'électrodialyse [2]. Cependant, lorsqu'un tel liquide désionisé est soumis à un champ électrique intense (> 10 kV/cm) entre électrodes métalliques, il apparaît généralement de nouveaux ions en grand nombre, et la résistivité baisse fortement. Le phénomène est sous la dépendance du champ, mais aussi d'autres facteurs; jusqu'à présent, il avait été impossible de le reproduire, même qualitativement [3].

Les premières expériences d'électrodialyse avaient montré qu'il s'agissait exclusivement d'injection aux électrodes, car lorsqu'elles sont recouvertes de membranes électrodialytiques, la conductivité augmente peu, même à 500 kV/cm.

L'effet Kerr permet, dans le nitrobenzène, de déterminer la carte du champ électrique, et par l'équation de Poisson on en déduit la densité de charge. Malheureusement, l'injection a généralement lieu aux deux électrodes; en régime permanent, la densité ainsi calculée est seulement algébrique et ne donne que des renseignements insuffisants.

Cette difficulté peut être tournée en appliquant au liquide une impulsion de tension et en suivant la déformation du champ dans les premiers instants. Tant que les porteurs anodiques et cathodiques ne se sont pas rejoints, leurs densités sont directement données par l'effet Kerr. Des résultats intéressants ont été obtenus [4]; ils montrent que la mobilité des porteurs des deux signes est de 1 à 2.10^{-3} cm^2/V.s, 10 fois la mobilité normale dans le nitrobenzène.

Dans nos expériences, nous avons préféré travailler en régime permanent; les champs peuvent alors être beaucoup plus élevés, et l'on étudie le phénomène établi, dont l'importance pour les applications est manifeste.

Afin d'éviter l'injection bipolaire, nous avons recouvert une des électrodes d'une membrane électrodialytique. L'injection par l'autre électrode, restée nue, est alors dominante, et les expériences faites en régime

permanent sous tension continue sont susceptibles d'interprétation. Un grand soin était apporté à la pureté du liquide; l'échange d'ions n'a plus été utilisé, car les échangeurs introduisent de nouvelles impuretés.

Injection négative. — Le phénomène est assez régulier. Il dépend peu de la nature du métal et de la distance des électrodes. Le courant commence à croître exponentiellement vers 30 à 40 kV/cm, et atteint 100 $\mu A/cm^2$ vers 150 kV/cm. La mobilité déduite de la distorsion du champ est de 5.10^{-4} à $2.10^{-3}\,cm^2/V.s$, les valeurs les plus fortes étant obtenues entre électrodes très rapprochées. Comme les expériences en impulsion ([4]) indiquent 1 à $2.10^{-3}\,cm^2/V.s$, on peut penser que les porteurs de charge sont partiellement convertis en ions ordinaires de faible mobilité par des impuretés électronégatives, comme les électrons dans l'air.

La grande mobilité indique un transfert rapide entre molécules. Il est connu que le nitrobenzène peut accepter un électron en donnant un radical NB^- qui échange rapidement sa charge avec d'autres molécules NB ([5]). Ce phénomène, jusqu'ici étudié dans le nitrobenzène en solution, a été prouvé dans le nitrobenzène pur ([6]). La durée de vie de NB^-, déduite de l'analyse du spectre de résonance électronique des expériences précédentes, est $2{,}65.10^{-9}$ s, elle concorde avec l'extrapolation des résultats obtenus en solution.

La mobilité étant $10^{-3}\,cm^2/V.s$, le transfert de l'électron ne peut se faire d'une molécule à sa voisine, comme cela a lieu pour le transfert de protons entre molécules d'eau. En effet, sous 150 kV/cm, la vitesse de dérive de l'électron est 150 cm/s, tandis qu'un saut moléculaire de 5,5 Å (diamètre de NB) tous les $2{,}65.10^{-9}$ s ne permettrait au maximum que 20 cm/s (et en réalité beaucoup moins). (Pour l'eau, la fréquence d'échange du proton est $4.10^{12}\,s^{-1}$, de telle sorte que la « vitesse limite » serait 125 000 cm/s.)

En fait, comme l'intégrale d'échange entre molécules voisines pour le niveau accepteur est 1/100 eV, la durée de vie de NB^- devrait être 10^{-13} s, et la mobilité de l'ordre de ed^2/h, d étant le diamètre de NB, soit 1 $cm^2/V.s$. La mobilité réelle est donc limitée, comme dans les isolants solides, par l'existence de pièges où l'électron séjourne. Dans un liquide polaire, ces pièges peuvent être réalisés par l'arrangement spontané de dipôles autour de l'électron ([7]). On sait qu'un mécanisme identique a été proposé pour la conduction de l'ammoniac liquide.

Ainsi, les porteurs négatifs sont des électrons qui séjournent, soit dans des pièges entourant une molécule, soit sur un niveau plus élevé, d'étalement 1/100 eV environ, analogue à la bande de conduction d'un isolant solide. La conduction est due pour l'essentiel aux passages dans cette bande, les distances parcourues chaque fois étant de l'ordre de quelques dizaines de diamètres moléculaires.

Le fait que l'injection négative dépend peu de la nature de la cathode montre que les champs intenses nécessaires ne sont pas simplement dus

à l'état de surface, et que des ions positifs résiduels sont indispensables. Les expériences sous champ alternatif intense (200 kV/cm) confirment cette opinion. L'injection est très réduite, ce qui montre qu'un ingrédient nécessaire n'a pas le temps d'agir.

INJECTION POSITIVE. — Elle se produit très facilement, à quelques kilovolts par centimètre, quand le liquide n'est pas parfaitement pur. Dans le cas contraire, elle reste faible, très inférieure à l'injection cathodique, même sous 100 kV/cm. Elle dépend notablement de la distance des électrodes. L'explication la plus plausible est une dissolution anodique du métal, ou l'oxydation d'impuretés. La dissolution anodique est facilement mise en évidence dans le nitrobenzène impur (10^8 à $10^9\,\Omega$.cm); dans le nitrobenzène bien pur ($10^{11}\,\Omega$.cm et au-delà) elle est certainement peu importante, car ce sont les métaux les plus nobles (Au, Pt) qui donnent l'injection la plus forte. Enfin, la mobilité des porteurs est encore de 1 à 2.10^{-3} cm^2/V. s. Ceci suggère la présence de trous facilement échangés entre molécules, mais cette hypothèse laisse encore inexpliqués un grand nombre de faits.

a. L'injection positive n'est facile et abondante que lorsque le liquide contient certaines impuretés (non identifiées).

b. Lorsqu'elle est intense, le liquide soutiré présente une forte conductibilité, comparable à celle qu'il manifeste dans le dispositif expérimental. Rien de tel n'a lieu avec l'injection négative, ce qui corrobore l'idée d'électrons très mobiles que le liquide n'entraîne pas avec lui. Il devrait en être de même pour des trous.

c. Aucune détection de trous par résonance électronique n'a été possible.

En résumé, l'existence de trous est probable, mais leur formation est conditionnée, accompagnée ou suivie de réactions chimiques dues à des impuretés qui ne sont sans doute pas simplement des ions négatifs résiduels.

EXPÉRIENCE EN CONTINU AVEC DEUX ÉLECTRODES MÉTALLIQUES. — Ces expériences permettent de comprendre certains faits peu reproductibles, mais intéressants, constatés par des auteurs anciens comme Nikuradsé.

Lorsque le liquide est bien pur, on observe assez fréquemment la séquence suivante :

a. Jusqu'à 5 ou 10 kV/cm, la résistivité reste à peu près constante et la charge spatiale est surtout positive.

b. De 10 à 40 kV/cm, le courant croît plus lentement et la résistivité s'améliore; elle peut dépasser $10^{12}\,\Omega$.cm. Les charges spatiales sont faibles et symétriques.

c. Au-delà de 40 kV/cm, le courant croît exponentiellement, la charge spatiale devient négative et de plus en plus grande.

Quand le liquide est moins pur, il se produit fréquemment une véritable inondation de porteurs positifs pour quelques kilovolts par centimètre, mais le phénomène n'est pas durable et l'on peut le faire disparaître par

une application répétée et lente de la tension, après quoi tout se passe comme précédemment.

La séquence observée dans le liquide pur est semblable à celle considérée comme « idéale » par Nikuradsé, mais les mécanismes en jeu n'ont rien à voir avec ses interprétations. En particulier, la croissance exponentielle est due à l'injection négative et en aucun cas à une ionisation par chocs.

L'injection positive apparaît encore ici comme conditionnée par des impuretés, qu'on peut mettre hors de jeu par la seule action du champ. Elles ne disparaissent pas pour autant, car le renversement de la tension provoque une nouvelle irruption positive.

Un fait important est la concordance générale entre la résistivité déduite de la tension et du courant continus et celle donnée par la mesure des pertes en alternatif superposé de faible amplitude.

Expérience en alternatif. — 50 et 400 Hz. Avec deux électrodes métalliques, tous les phénomènes d'injection s'affaiblissent beaucoup à fréquence croissante, et, dans le nitrobenzène bien pur, on peut aller à 200 kV/cm sans que les pertes augmentent. L'intervention d'ions résiduels et d'impuretés est donc indispensable.

Conclusion. — Nos expériences montrent la relative simplicité de l'injection négative, attribuable à des électrons « solvatés », tandis que l'injection positive reste mal expliquée, quoique la présence de trous soit probable. L'analogie mentionnée avec la conduction de l'ammoniac, et la découverte récente d'électrons solvatés de durée de vie assez longue dans de nombreux liquides polaires soumis à la radiolyse, incitent à étendre les expériences à d'autres liquides.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) N. Félici, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 654.
(2) G. Brière et N. Félici, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3237.
(3) N. J. Félici, *Rev. gén. Électr.*, 76, n° 5, 1967, p. 786-792.
(4) C. Jeanmaire, *Rev. gén. Électr.*, 74, n° 6, 1965, p. 499-528.
(5) T. Layloff, T. Miller et R. N. Adams, *Nature*, 205, n° 4969, 1965, p. 382-383.
(6) G. Brière, G. Cauquis, Mlle B. Rose et P. Servoz-Gavin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 503.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature des solutions de magnésium dans les nitrates de sodium ou de potassium fondus.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, Mlle **Catherine Vallet** et M. **Georges Bonardel**, transmise par M. Pierre Rouard.

On a fait l'étude thermodynamique des branches de liquidus ayant le nitrate alcalin comme solvant des mélanges $NaNO_3$-$Mg(NO_3)_2$ et KNO_3-$Mg(NO_3)_2$ ce qui a mis en évidence l'existence du composé défini 7 KNO_3-4 $Mg(NO_3)_2$. Ces solutions sont régulières, mais seulement pour les faibles concentrations. En solution concentrée, l'écart à la régularité a permis de déterminer l'entropie partielle molaire d'excès du solvant.

A l'aide d'un appareillage déjà décrit (1), nous avons déterminé avec précision les courbes de liquidus (*fig.* 1) des systèmes nitrate de sodium-nitrate de magnésium et nitrate de potassium-nitrate de magnésium. A cause de la décomposition se produisant à haute température nous n'avons établi que les branches de liquidus où les deux nitrates alcalins sont les solvants.

Le nitrate de magnésium « R. P. » utilisé était un produit à six molécules d'eau que nous avons desséché par un passage de 15 jours dans une étuve à 220°C.

Système nitrate de sodium-nitrate de magnésium. — Nous avons trouvé pour le point de fusion du nitrate de sodium utilisé 306,0°C, résultat en accrod avec nos précédentes déterminations (2) et celles de Sinistri (3) ou de Sokolov (4). Le point d'eutexie se situe pour une température de 136,2°C et une fraction molaire en nitrate de sodium de 0,615. Nous n'avons pu comparer ces résultats qu'avec ceux de Jänecke (5) qui détermine la température de fusion de $NaNO_3$ à 311°C et celle de l'eutectique à 135°C pour une fraction molaire de 0,626.

Le traitement cryométrique habituel (6) des résultats bruts permet la détermination d'une chaleur de fusion de 3 800 ± 150 cal/mole pour le nitrate de sodium. En s'appuyant sur les résultats calorimétriques de Sokolov et Shmidt la différence des chaleurs spécifiques du nitrate de sodium à l'état liquide et à l'état solide a été prise égale à 1,12 cal/mole/°C.

En définitive l'équation de la courbe de liquidus *idéale* s'écrit

$$\text{Log } N_{\text{Na}}^{\text{id}} = 3,28 - \frac{1900}{T} + 0,56\left[\frac{579 - T}{T} - \text{Log}\frac{579}{T}\right].$$

Les valeurs du potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium solvant sont rassemblées dans le tableau I et données en fonction du

TABLEAU I.

N^2_{Mg}.	$-\mu^E_{Na}$.	$-\bar{H}^E_{Na}$.	$T\bar{S}^E_{Na}$.
0,0021...	6,69	6,72	0
0,0055...	17,42	17,6	0
0,0090...	32,76	28,8	4
0,0249...	85,49	79,68	5,81
0,0369...	120,68	111,8	8,9
0,0519...	181,89	166	15,1
0,0782...	283,92	250	33,9
0,1030...	404,75	330	74,7
0,1369...	559,72	438	121,7
0,1454...	647,67	465	182

TABLEAU II.

N^2_{Mg}.	$-\mu^E_K$.	$-\bar{H}^E_K$.	$T\bar{S}^E_K$.
0,0020...	4,90	5,5	0
0,0038...	9,32	10,45	0
0,0075...	19,29	20,62	0
0,0113...	31,91	31,07	0,84
0,0165...	53,59	45,37	8,22
0,0210...	75,10	57,75	17,35
0,0329...	132,54	90,47	42,07
0,0453...	214,46	124,46	90,00
0,0485...	241,86	133,37	108,49

carré de la fraction molaire en nitrate de magnésium. Pour les concentrations inférieures à $N_{Mg} = 0,35$ la courbe $\mu = f(N^2_{Mg})$, extrêmement tendue, se confond avec la tangente à l'origine. Dans ce domaine de concentration nous pouvons conclure à la régularité de la solution, au sens que lui donne Hildebrand ([7]), et déterminer une énergie d'interaction W_{Na-Mg} entre les cations. Elle est de — 3 200 cal/mole.

SYSTÈME NITRATE DE POTASSIUM-NITRATE DE MAGNÉSIUM. — Nous avons déterminé le point de fusion du nitrate de potassium à 334,4°C comme dans nos précédentes déterminations ([1]). Le point d'eutexie est mis en évidence pour une température de 193,5°C et une fraction molaire en nitrate de potassium de 0,770. Jänecke le détermine à 195°C pour 0,782.

Au-delà de la concentration eutectique, le diagramme d'équilibre liquide-solide dénote l'existence d'un composé défini, fondant à 223,5°C de composition 7 KNO_3-4 $Mg(NO_3)_2$ correspondant à $N_K = 0,636$. Ce dernier résultat est en désaccord avec celui de Jänecke qui précise l'existence du composé 2 KNO_3-$Mg(NO_3)_2$ fondant à 225°C. Nous pensons que ses mesures n'avaient pas une précision suffisante.

L'extrapolation des abaissements cryométriques en solution diluée nous permet de retrouver la valeur de 2 435 ± 80 cal/mole pour la chaleur de fusion du nitrate de potassium. La différence des chaleurs spécifiques est prise de 0,7 cal/mole/°C ([8]).

L'équation de la courbe *idéale* s'écrit

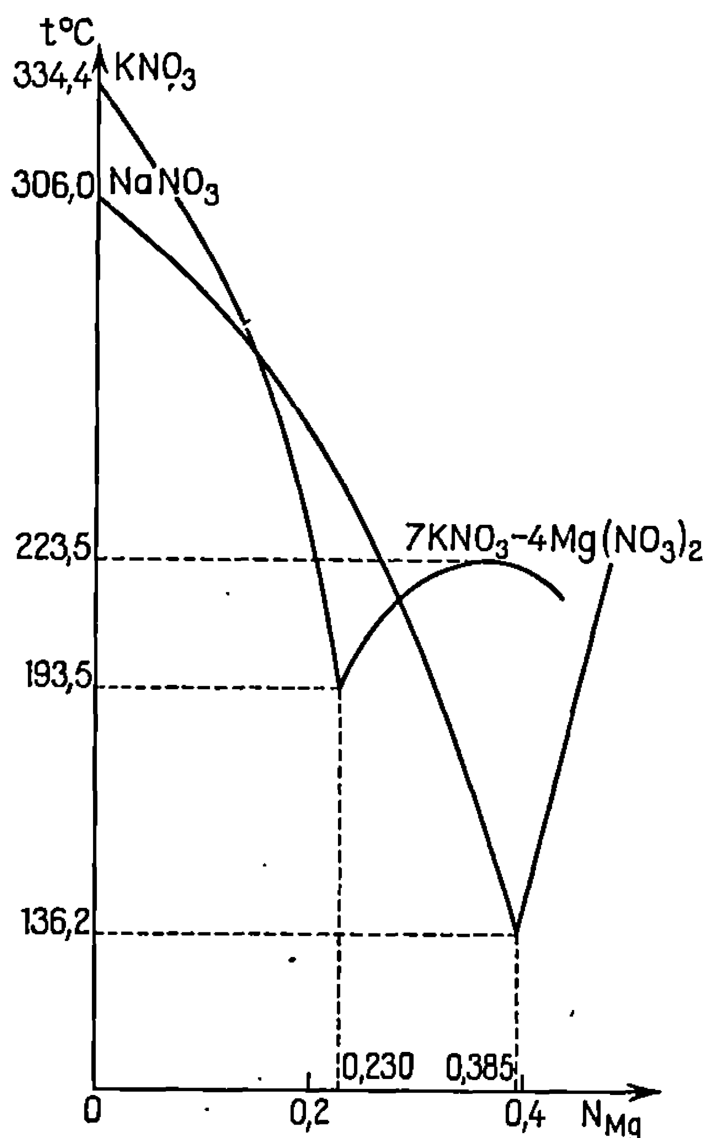
$$\text{Log}\, N_K^{id} = 2,00 - \frac{1220}{T} + 0,35\left[\frac{607,5 - T}{T} - \text{Log}\,\frac{607,5}{T}\right].$$

Les valeurs du POTENTIEL CHIMIQUE D'EXCÈS de KNO_3, à la température d'équilibre T, soit

$$\mu_K^e = RT[\text{Log}\, N_K^{id} - \text{Log}\, N_K]$$

sont consignées dans le tableau II en fonction de N^2_{Mg}. Pour les concentrations inférieures à $N_{Mg} = 0,15$ il est possible d'admettre une variation linéaire, l'énergie d'interaction étant égale à — 2 750 cal/mole.

DISCUSSION. — Les solutions de nitrates divalents de baryum, strontium et calcium dans les nitrates de sodium et de potassium avaient déjà été étudiées par la même voie. Nous avions pu conclure avec une bonne approximation à leur RÉGULARITÉ, telle que la définit Hildebrand, jusqu'à la concentration eutectique. Les deux solutions étudiées ici ne peuvent pas être assimilées à des solutions régulières sur toute la branche considérée de liquidus.



Si, en solutions diluées, I désignant l'ion alcalin, nous avons une valeur constante pour W dans l'expression

$$\bar{H}_I^E = W N_{Mg}^2$$

et une entropie d'excès nulle, il n'en est pas de même en solutions concentrées.

Cependant nous pouvons supposer pour ces solutions que W garde la même valeur qu'aux faibles concentrations, à condition d'introduire, dans le potentiel chimique d'excès du solvant le terme $T\bar{S}_I^E$:

$$T\bar{S}_I^E = W N_{Mg}^2 - \mu_I^E.$$

Les tableaux I et II donnent, en calories par mole, la valeur de $T\bar{S}_I^E$ à la température d'équilibre T. Cette entropie partielle d'excès du solvant serait d'origine configurationelle car dans les deux cas les cations ont

des dimensions dissemblables. L'ion Mg^{++} a un rayon de 0,66 Å tandis que les ions K^+ et Na^+ ont respectivement des rayons de 1,34 et 0,95 Å. On remarquera qu'au plus grand écart des rayons correspond la plus grande entropie, pour une même concentration.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) Y. Doucet et C. Vallet, *J. Chim. Phys. Fr.*, nos 7-8, 1966, p. 988.
(2) Y. Doucet et C. Vallet, *Colloque Mécanismes de la fusion et de la solidification*, Paris, juillet, 1966.
(3) C. Sinistri et P. Franzosini, *Rie. Sci. Pant R.C. Sez. a. abiol*, 3, no 4, 1963, p. 439.
(4) V. A. Sokolov et N. E. Shmidt, *Izvest, Sektore, Fiz. Khim, Anal. Inst. Obschei i Neorg. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1955, p. 123.
(5) E. Jänecke, *Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem.*, 48, 1942, p. 454.
(6) Y. Doucet, *Techniques modernes et applications à la Cryométrie*, Dunod, Paris, 1959.
(7) Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4257.
(8) K. Kelley, *U. S. Bur. of Mines Bull.*, 1936.

(*Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et analyse structurale d'un nitrate basique de nickel original et d'un sel de zinc isotype.* Note (*) de M. **Daniel Louër**, Mme **Michèle Gaudin-Louër** et M. **Dominique Weigel**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'un d'entre nous a déjà montré qu'au cours de la pyrolyse du nitrate de nickel hexahydraté [(1), (2)], on obtient les corps suivants : nitrates hydratés avec 4 et 2 molécules d'eau, nitrate anhydre et nitrate basique $Ni(NO_3)_2$, $2\,Ni(OH)_2$.

Nous avons préparé l'hydrate $Ni(NO_3)_2$, $2\,H_2O$ à partir de l'hexahydrate recristallisé $Ni(NO_3)_2$, $6{,}15\,H_2O$ (2). En effectuant une pyrolyse extrêmement lente du nitrate de nickel dihydraté, sous pression atmosphérique, nous avons mis en évidence un nouveau sel basique de nickel. En effet, on constate sur le thermogramme, après 100 jours de chauffage à 80°C, l'existence d'un palier thermogravimétrique très bien caractérisé, et correspondant à une perte de poids de $46{,}75\,\% \pm 0{,}10\,\%$ à partir de l'hexahydrate.

L'analyse chimique conduit à la formule suivante : $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2\,H_2O$. En effet, le cation a été dosé par complexométrie (E. D. T. A.), l'anion nitrique par la méthode de Dewarda, et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	% expérimentaux.	% calculés d'après la formule : $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2\,H_2O$.
Ni^{2+}	37,61	37,70
NO_3^-	39,40	39,82

L'analyse thermogravimétrique confirme ce résultat : la transformation



$$2[Ni(NO_3)_2, 6{,}15\,H_2O] \rightarrow Ni(NO_3)_2, Ni(OH)_2, 2\,H_2O$$

correspond à une perte de poids de 46,76 %.

L'analogie de formule existant entre ce nouveau nitrate basique de nickel et le sel correspondant de zinc, nous a amenés à préparer ce sel basique de zinc $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$ afin de mener parallèlement l'étude structurale de ces deux sels.

Plusieurs auteurs semblent d'accord sur l'existence du nitrate basique de zinc $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$ [(3) à (6)]. Deux modes de préparation sont généralement utilisés : précipitation à partir d'une solution chaude sursaturée (4) ou hydrolyse d'une solution de nitrate hexahydraté par un agent d'hydrolyse [(3), (5), (6)]. Aucune donnée cristallographique n'a été fournie sur ce sel, si ce n'est le film du spectre de diffraction X (5), à partir duquel il nous a été impossible de tirer quelque information.

Nous avons préparé, par évaporation totale à 65°C jusqu'à poids constant, à la pression atmosphérique, un sel correspondant à une perte de

poids de 45,80 ± 0,10 % à partir du sel initial, auquel les dosages chimiques ont attribué la formule $Zn(NO_3)_2$, 6,1 H_2O. L'analyse chimique du sel correspondant au palier thermogravimétrique conduit à la formule suivante $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	% expérimentaux.	% calculés d'après la formule : $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$.
Zn^{2+}	40,43	40,27
NO_3^-	37,61	38,10

L'analyse thermogravimétrique confirme ce résultat : la transformation



$$2[Zn(NO_3)_2, 6,1\,H_2O] \rightarrow Zn(NO_3)_2, Zn(OH)_2, 2\,H_2O$$

correspondant à une perte de poids de 45,72 %.

Étude radiocristallographique de $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$ et de $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2\,H_2O$. — Le nitrate basique de nickel $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2\,H_2O$ est vert et s'obtient toujours à l'état pulvérulent. Par contre, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$ est blanc et se présente sous forme de lamelles extrêmement fines. Ces lamelles présentent des extinctions longitudinales en lumière polarisée. Une étude plus poussée, au microscope, montre que ces lamelles ne sont pas des monocristaux, mais qu'elles sont constituées de fibres juxtaposées. Ces observations confirment celles de Rousseau et Tite ([4]) et de Feitknecht ([5]).

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre montrent que l'analogie de formule semble se traduire par un isomorphisme structural. Toutefois, $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2\,H_2O$ est mal cristallisé, ainsi qu'en témoigne l'élargissement important de certains pics de diffraction.

Les lamelles cristallines de $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$ étant constituées, en réalité, de fibres juxtaposées, la détermination de la maille, par la méthode du cristal tournant, s'est avérée délicate et n'a pas permis d'obtenir une précision excellente. Ce sel cristallise dans le système monoclinique, les résultats expérimentaux sont les suivants :

$$a = 14,24\,\text{Å} \pm 0,02; \quad b = 3,27\,\text{Å} \pm 0,02; \quad c = 17,85\,\text{Å} \pm 0,1; \quad \beta = 115^\circ \pm 1^\circ.$$

A partir de ces résultats, il nous a été possible d'indexer le diagramme de poudre. Ensuite, nous avons affiné les paramètres selon une méthode de moindres carrés, programmée au laboratoire, sur ordinateur IBM 1620 Les données cristallographiques de $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2\,H_2O$ sont donc les suivantes :

Maille monoclinique :

$$a = 14,241\,\text{Å} \pm 0,005; \quad b = 3,26\,\text{Å} \pm 0,01; \quad c = 17,949\,\text{Å} \pm 0,005;$$
$$\beta = 114^\circ 56' \pm 20'; \quad d_c = 2,856\ \text{g.cm}^{-3}; \quad Z = 4; \quad d_{exp} = 2,83\ \text{g.cm}^{-3}.$$

On doit remarquer que les raies de diffraction d'indices *hkl* sont légèrement élargies, contrairement aux raies de diffraction *h0l* qui sont plus

fines, et ce phénomène est à rapprocher de la structure fibreuse, l'axe d'allongement des fibres étant parallèle à la direction cristallographique [010].

L'analogie structurale entre les deux nitrates basiques, nous a permis de définir la maille de $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2H_2O$ à partir du diagramme de poudre. Toutefois, ce sel présentant vraisemblablement un désordre de glissement important qui sera étudié dans un Mémoire ultérieur, il n'a pas été possible de déterminer les paramètres avec une grande précision. Les données cristallographiques de $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$, $2H_2O$ sont les suivantes :

Maille monoclinique :

$$a = 14{,}16\,\text{Å} \pm 0{,}1\,; \quad b = 3{,}24\,\text{Å} \pm 0{,}1\,; \quad c = 17{,}70\,\text{Å} \pm 0{,}1\,;$$
$$\beta = 113^\circ 30' \pm 1^\circ\,; \quad d_c = 2{,}79\,\text{g.cm}^{-3}\,; \quad Z = 4\,; \quad d_{exp} = 2{,}83\,\text{g.cm}^{-3}.$$

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) D. WEIGEL, *Thèse*, Jouve, Paris, 1960.
(2) D. WEIGEL, B. IMELIK et P. LAFFITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 345.
(3) H. L. WELLS, *Amer. Chem. J.*, 9, 1887, p. 304.
(4) ROUSSEAU et TITE, *Comptes rendus*, 114, 1892, p. 1185.
(5) W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 22.
(6) BERTON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 289.

(*Laboratoire de Chimie générale B, Métallurgie,
Faculté des Sciences de Rennes,
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption triplet-singulet du dibenzofurane et de ses isologues.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier** et M. **Pierre Jardon**, présentée par M. Adolphe Pacault.

Un effet d'atome lourd interne et externe a été étudié en effectuant les spectres d'absorption $T \leftarrow S_0$ des dibenzofurane, dibenzothiophène, dibenzosélénophène dans l'iodure d'éthyle. Les variations importantes de forces oscillatrices sont interprétées à l'aide d'une théorie simplifiée où intervient l'interaction spin-orbite due à l'hétéroatome et à l'atome lourd du solvant.

Généralités. — L'étude de l'absorption triplet-singulet ($T \leftarrow S_0$) est facilitée par l'introduction d'atomes lourds, soit dans la molécule ([1]), soit dans le solvant [([1]), ([2])]. Ces atomes lourds, tels que l'iode, ont pour effet d'augmenter l'interaction spin-orbite au sein de la molécule, donc d'augmenter la probabilité $T \leftarrow S_0$.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence l'effet d'un atome lourd, interne et externe, dans le dibenzofurane et ses isologues. Nous avons mesuré l'accroissement de la probabilité de transition $T \leftarrow S_0$ et précisé ainsi l'influence d'un hétéroatome de 6e groupe sur les propriétés de l'état triplet de ces molécules.

Mesures. — Les composés étudiés sont le dibenzofurane (DBF), le dibenzothiophène (DBT), le dibenzosélénophène (DBS) ([3]).

Les spectres d'absorption sont effectués sur un spectrophotomètre à double faisceau « Beckman D. K. Universel », à l'aide de cellules de quartz de 10 cm.

Les spectres sont réalisés successivement en solution dans le benzène et dans l'iodure d'éthyle ($C \simeq 0{,}5$ M/l) (*figure*). On en déduit l'accroisse-

Tableau I.

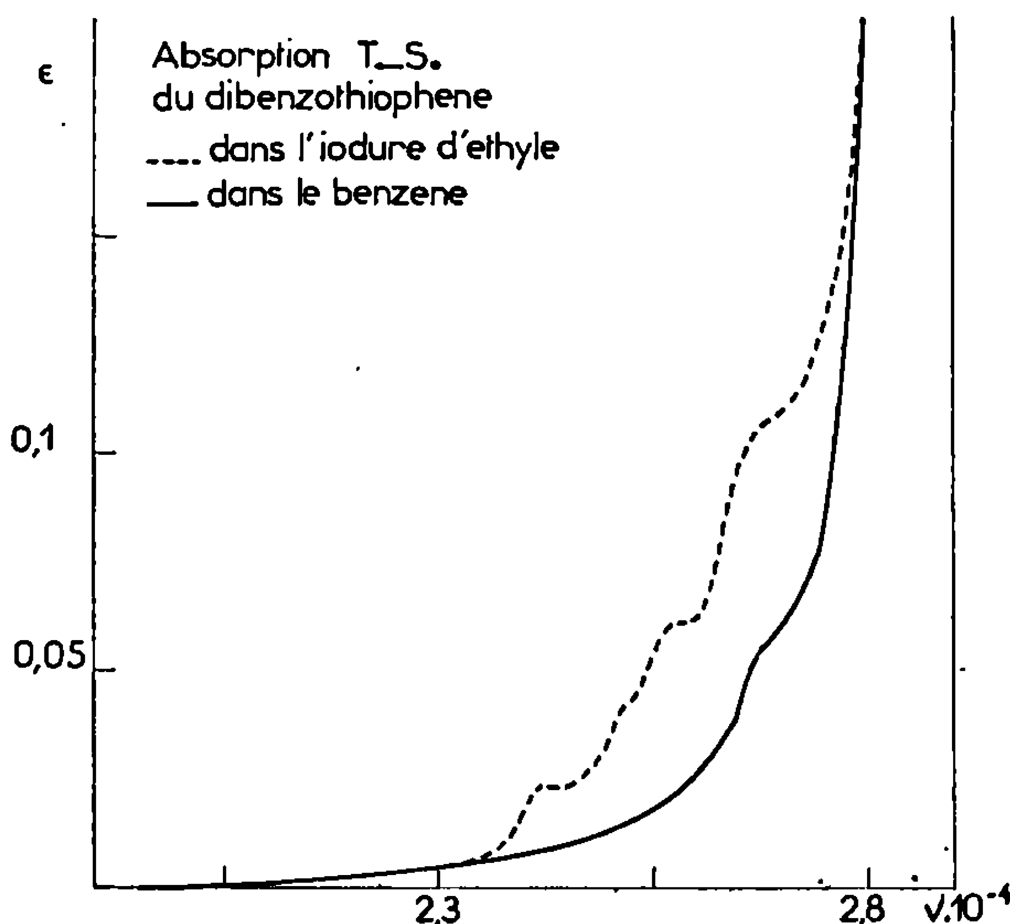
Composés.	DBF.		DBT.		DBS.	
Absorption $T \leftarrow S_0$; λ (en mμ); Solvant C_2H_5I...	408		414		417	
	400	(épaulement)	397	(épaulement)	402	(épaulement)
	–		389		393	(épaulement)
	–		373		376	
Calcul (*); λ (en mμ).	402		417		–	
Phosphorescence ([5]); Bande (O — O); λ (en mμ).......	407,8		411		–	

(*) Le calcul a été effectué par la méthode Pariser-Parr-Pople ([4]), le paramètre β_{pq} correspondant à l'hétéroatome est ajusté de façon à retrouver le moment dipolaire et la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

ment de la force oscillatrice Δf provoqué par la présence d'iode dans le solvant, sachant que

$$\Delta f = 4,319.10^{-9} \int \Delta \varepsilon \, d\nu \qquad (\nu \text{ en cm}^{-1}). \tag{1}$$

Cette mesure est moins altérée par la présence d'impuretés qu'une mesure directe de f, car l'effet d'atome lourd ne porte que sur les transitions $T \leftarrow S_0$.



Quand on remplace un atome d'oxygène par un atome de soufre, puis par un atome de sélésium, on constate un abaissement du niveau triplet. Les spectres d'absorption et de phosphorescence de chaque composé se recouvrent ce qui confirme l'existence de la bande de vibration (O—O) dans ces deux spectres (tableau I).

TABLEAU II.

Composés.	$\Delta \int \varepsilon \, d\nu$.	Δf.	f.	$\frac{\Delta f}{f}$.
DBF.....	49,6	$2,14.10^{-7}$	$4,18.10^{-10}$ (6)	512
DBT.....	133,6	$5,77.10^{-7}$	$1,97.10^{-9}$ (6)	293
DBS......	159,8	$6,91.10^{-7}$	$1,49.10^{-8}$ (*)	46,3

(*) La force oscillatrice du DBS est calculée à partir des considérations théoriques qui suivent.

On voit que l'augmentation de la force oscillatrice, quand on passe du DBF au DBS, traduit l'accroissement de la perturbation interne; celle de Δf montre que l'effet de l'iodure d'éthyle est d'autant plus grand que la perturbation interne est élevée. La diminution significative de $\Delta f/f$ est interprétée plus loin.

INTERPRÉTATION THÉORIQUE. — Elle est possible en appliquant la théorie simplifiée de Mc Glynn [2] qui tient compte des perturbations provoquées à la fois par un atome lourd interne et externe.

On suppose qu'une seule transition $T \leftarrow S_0$ intervient, que le niveau triplet considéré est combiné avec un seul niveau singulet et que le niveau fondamental n'est pas perturbé.

Ainsi la perturbation interne due à l'hétéroatome s'écrit

$$ (2) \qquad {}^3\psi' = {}^3\psi^0 + a\,{}^1\psi'' $$

avec

$$ (3) \qquad a = \frac{\langle {}^3\psi^0 \mid H_{S_0} \mid {}^1\psi'' \rangle}{\mid {}^3E^0 - {}_1E'' \mid}; $$

${}^3\psi^0$, état triplet non perturbé;

${}^1\psi''$, état singulet perturbateur;

H_{S_0}, hamiltonien de l'interaction spin-orbite;

${}^3E^0$ et ${}^1E''$, énergies respectives des états ${}^3\psi^0$ et ${}^1\psi''$.

Quand une perturbation externe est introduite :

$$ (4) \qquad {}^3\psi'' = {}^3\psi' + b\,{}^1\psi'', $$

l'introduction des forces oscillatrices amène :

$$ (5) \qquad \left\{ \begin{aligned} f &= \frac{\nu_T}{\nu_S} f_S a^2, \\ f + \Delta f &= \frac{\nu_T}{\nu_S} f_S (a+b)^2, \\ \Delta f &= \frac{\nu_T}{\nu_S} f_S (b^2 + 2ab), \end{aligned} \right. $$

f et ν_T correspondent à la transition $T \leftarrow S_0$; f_S et ν_S à $S_n \leftarrow S_0$.

Les relations ci-dessus permettent d'interpréter l'accroissement de Δf quand la perturbation interne est plus élevée et la diminution parallèle de $\Delta f/f$; ceci en supposant que b soit sensiblement constant pour la série considérée.

Les coefficients a et b traduisent les perturbations internes et externes respectivement [relations (2) et (4)]; dans les cas du DBF et du DBT, les relations (5) permettent de les calculer à partir de Δf et f. Pour le DBS, la force oscillatrice n'étant pas connue, b est supposé identique à celui du DBT et les mêmes équations permettent de la calculer et d'en déduire τ la période de l'état triplet (cela pourrait être une méthode de mesure indirecte de f à partir de Δf dans certains cas).

Dans ces calculs, on suppose que $(\nu_T/\nu_S) f_S = 0,3$.

TABLEAU III.

Composés.	τ (s).		a.	b.
DBF.......	5,9	(6)	$3,74.10^{-5}$	$8,08.10^{-4}$
DBT.......	1,3	(6)	$8,1\ .10^{-5}$	$1,31.10^{-3}$
DBS.......	$1,74.10^{-1}$		$2,23.10^{-4}$	$1,31.10^{-3}$

Discussion sur b. — Le travail de Mc Glynn [2] a établi que *b* croît avec le caractère donneur des molécules étudiées, le rapport soluté-iodure d'éthyle étant du type donneur-accepteur. Les potentiels de réduction polarographiques [6] permettent de classer les trois molécules par caractère donneur croissant :

DBF : 2,459 V; DBT : 2,432 V; DBS : 2,418 V

En ce qui concerne le DBT et le DBS, il est légitime de supposer *b* identique pour les deux molécules car leurs caractères donneurs sont très peu différents.

Il est vraisemblable que la faible valeur de *b* attribuée au DBF est due à un niveau singulet perturbateur de nature différente de celle des niveaux impliqués dans les deux autres molécules.

CONCLUSION. — De l'ensemble des résultats, on peut conclure que les spectres d'absorption réalisés représentent des transitions $T \leftarrow S_0$ car la probabilité de ces transitions est fonction de l'intensité d'une interaction spin-orbite.

Enfin, les hypothèses simplificatrices utilisées permettent d'interpréter un effet d'atome lourd interne et externe, et de mettre en évidence le rôle particulier de l'atome d'oxygène au sein du sixième groupe.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) M. KASHA, *J. Phys. Chem.*, 20, 1952, p. 71.
(2) Mc GLYNN, R. SUNSERI et N. CHRISTODOULEAS, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1818.
(3) J. D. Mc. CULLOUGH, T. W. CAMPBELL et E. J. GOULD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5753.
(4) *Quantum theory of molecular electronic structure*, R. G. Parr, W. A. Benjamin Inc., 1963.
(5) R. C. HECKMAN, *J. Mol. Spectr.*, 2, 1958, p. 27.
(6) S. SIEGEL et M. S. JUDEIKIS, *J. Chem. Phys.*, 70, 1966, p. 2201.
(7) R. GERDIL et E. A. C. LUCKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 733.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Grenoble,*
B. P. n° 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur la théorie d'une méthode perturbée d'affinage par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Michel Bizouard**, **Jean-Paul Coste** et **Robert Michel**, transmise par M. Pierre Rouard.

Dans une Note précédente [1], on a décrit une méthode « perturbée » d'affinage par fusion de zone verticale. On donne ici sa justification théorique. On établit la loi de répartition des impuretés le long d'un barreau semi-infini. On compare, pour $k = 0,8$ les courbes données par cette loi avec celles données par la théorie classique de Pfann.

Pfann [2] a donné les courbes de répartition des impuretés dans un barreau purifié par la méthode classique, le barreau ayant une longueur finie L ou une longueur semi-infinie. Au début de chacun des deux types de barreaux, les courbes de répartition sont assez voisines : cela est vrai par exemple jusqu'à l'abscisse L/2 d'un barreau de longueur L ayant subi une dizaine de passages. Aussi, pour justifier la validité de la méthode « perturbée », nous contentons-nous d'établir sa loi théorique de répartition des impuretés le long d'un barreau semi-infini, et de comparer cette répartition avec celle donnée par la méthode classique.

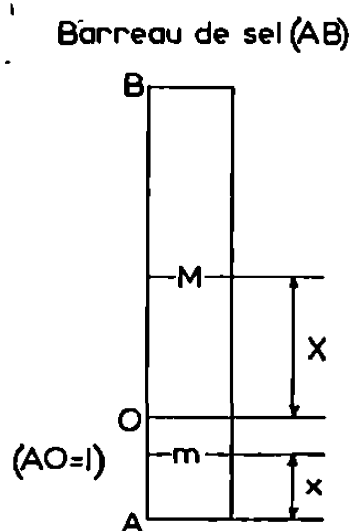


Fig. 1.

Cette façon de procéder permet de ne pas tenir compte de la solidification progressive de la dernière zone fondue, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Au début A du barreau (*fig.* 1), on réalise une zone fondue dont la largeur l reste constante pendant sa translation. Nous supposons que la recristallisation est trop rapide pour déplacer les impuretés, sur une région de largeur $AO = l$. Cette hypothèse simplificatrice est en réalité très défavorable. Nous supposons aussi que la concentration en impuretés du cristal est la même en tous les points d'une section droite du barreau, et que la concentration est uniforme dans la zone fondue.

Un point m de la région « non purifiée » (*fig.* 1) est repéré par son abscisse $Am = x$ $(0 \leqq x < l)$ et un point M de la partie « purifiée » par $OM = X$. Nous utiliserons, dans les calculs, les abscisses relatives $u = x/l$ et $U = X/l$.

Les grandeurs surlignées désignent des concentrations relatives, c'est-à-dire le rapport de la concentration considérée à la concentration initiale C_0.

$C_n(u)$ et $C_n(U)$ désignent respectivement les concentrations relatives, après n passages, des cristaux d'abscisses u et U.

La zone fondue est comprise entre les abscisses u et $u+1$ (ou U et $U+1$). Sa concentration relative est notée $C_l(u)$ [ou $C_l(U)$].

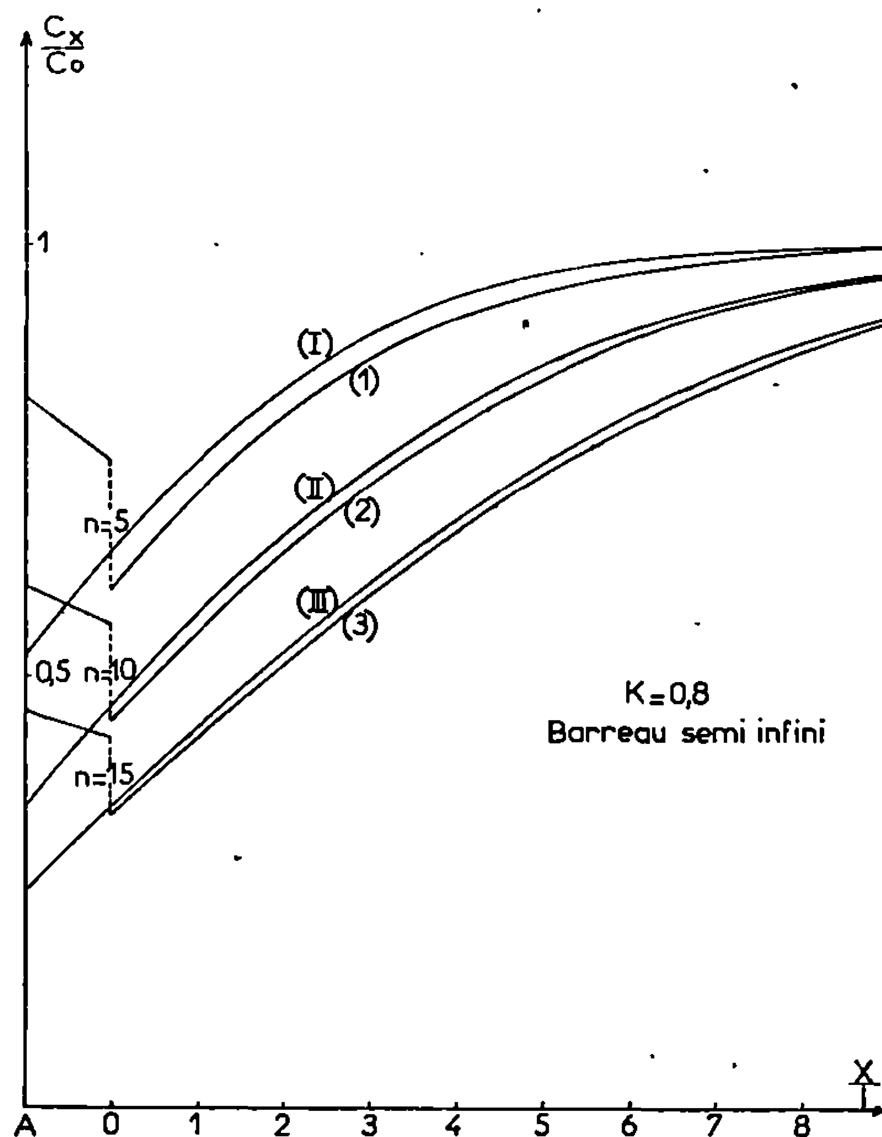


Fig. 2.

(I) (II) (III) : Courbes données par Pfann;
(1) (2) (3) : Courbes données par la méthode perturbée (avec $AO/l = 1$).

Exprimons que le cristal qui se forme à l'abscisse $u (0 \leq u < 1)$ a la même concentration que la zone fondue qui lui donne naissance, soit lors du $n^{\text{ième}}$ passage : $\bar{C}_n(u) = \bar{C}_l(u)$. Quand la zone subit une translation du, sa variation de concentration entraîne donc une variation égale de la concentration des cristaux qui se forment : $d\bar{C}_l(u) = d\bar{C}_n(u)$.

De plus, cette variation $d\bar{C}_l(u)$ est donnée par la différence entre les quantités des impuretés qui entrent dans la zone lors de la fusion (à l'abscisse $u+1$) et qui sortent lors de la cristallisation (à l'abscisse u), soit

$$d\bar{C}_n(u) = d\bar{C}_l(u) = [\bar{C}_{n-1}(u+1) - \bar{C}_n(u)]\, du.$$

La solution de cette équation différentielle est alors

$$\bar{C}_n(u) = e^{-u}\left[\bar{\lambda}_n + \int_0^u \bar{C}_{n-1}(u)\, e^u\, du\right]. \qquad (1)$$

Par contre, la cristallisation très lente à partir du point O, produit la ségrégation des impuretés, ce qui se traduit, d'après Pfann par $d\bar{C}_n(U) = k\,d\bar{C}_l(U)$.

On obtient alors

(2) $$\bar{C}_n(U) = e^{-kU}\left[\mu_n + k\int_0^U C_{n-1}(U+1)\,e^{kU}\,dU\right].$$

Un calcul par récurrence montre que $\bar{C}_{n+1}(U)$ peut s'exprimer par

(3) $$\bar{C}_{n+1}(U)\,e^{kU} = e^{kU} + b^0_{n+1}U^0 + \ldots + b^n_{n+1}U^n,$$

avec

$$b^0_{n+1} = \bar{\mu}_{n+1} - 1$$

et

$$b^{i+1}_{n+1} = \frac{k\,e^{-k}}{i+1}\sum_{m=i}^{m=n-1} b^m_n C^{m-i}_m \qquad (1 \leqq i \leqq n-1).$$

Le coefficient $\bar{\mu}_{n+1}$ est déterminé par

(4) $$\bar{\mu}_{n+1} = \bar{C}_{n+1}(U=0) = k\bar{C}_{n+1}(u=1),$$

C_{n+1} $(u=1)$ sera donné par l'équation (1) compte tenu de

$$\bar{\lambda}_{n+1} = \int_0^1 C_n(u)\,du.$$

En remarquant que $\bar{C}_{n+1}(u+1) = \bar{C}_{n+1}(U)$, les équations (1) et (3) permettent d'obtenir $\bar{\lambda}_{n+2}$ par récurrence :

(5) $$\bar{\lambda}_{n+2} = 1 + (\bar{\lambda}_{n+1} - 1)(1 - e^{-1}) + \left(1 - e^{-1} + \frac{e^{-k} - 1}{k}\right)\Sigma(\text{I}) - (1 - e^{-k})\,\Sigma(\text{II}) + e^{-k}\,\Sigma(\text{III}).$$

L'équation (4) permet alors de déterminer $\bar{\mu}_{n+1}$:

(6) $$\bar{\mu}_{n+1} = k + k\,e^{-1}(\bar{\lambda}_{n+1} - 1) + (k\,e^{-1} - k\,e^{-k})\,\Sigma(\text{I}) - k\,e^{-k}\,\Sigma(\text{IV}),$$

avec dans ces égalités [(5) et (6)] :

$$\Sigma(\text{I}) = \sum_{m=0}^{m=n-1} b^m_n \frac{m!}{(k-1)^{m+1}},$$

$$\Sigma(\text{II}) = \sum_{m=1}^{m=n-1} b^m_n\, m! \sum_{p=0}^{p=m-1} \frac{1}{(k-1)^{p+1}k^{m-p+1}},$$

$$\Sigma(\text{III}) = \sum_{m=1}^{m=n-1} b^m_n\, m! \sum_{p=0}^{p=m-1} \frac{1}{(k-1)^{p+1}} \sum_{q=0}^{q=m-p-1} \frac{1}{(m-p-q)!\,k^{q+1}},$$

$$\Sigma(\text{IV}) = \sum_{m=1}^{m=n-1} b^m_n\, m! \sum_{p=0}^{p=m-1} \frac{1}{(m-p)!\,(k-1)^{p+1}}.$$

L'application de ces formules, réalisée par l'ordinateur du Centre de Calcul numérique de Marseille, nous a permis de tracer les courbes de répartition des impuretés, pour différentes valeurs du coefficient de ségrégation k.

A titre d'exemple, nous comparons pour $k = 0,8$ les courbes données par notre méthode « perturbée » avec celles de Pfann (cristallisation régulière) (*fig.* 2).

Ces courbes, comme celles correspondant aux autres valeurs de k, montrent que la méthode « perturbée » permet d'obtenir une purification équivalente à celle de la méthode classique.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) M. Bizouard, R. Michel et J.-P. Coste, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 903.

(2) W. G. Pfann, *Zone Melting*, John Wiley and Sons, 1959.

(*Laboratoire de Physique P. C. 3,*
Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, Marseille, Bouches-du-Rhône.).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par conductibilité électrique à basse température de la recristallisation de monocristaux d'aluminium prélevés le long d'un barreau purifié par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Robert Fromageau** et **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié, au cours de recuits ultérieurs à une déformation à basse température, les variations de comportement d'échantillons monocristallins prélevés le long d'un lingot d'aluminium de haute pureté préparé par la méthode de la fusion de zone. La recristallisation a été suivie au moyen de la résistivité électrique, de la diffraction des rayons X et des techniques micrographiques à basse température. Dans cette première Note, nous envisageons uniquement les résultats obtenus par mesure de la résistivité électrique.

Pour cette étude, nous avons choisi un lingot d'aluminium ayant subi dix passages de fusion de zone effectués à une vitesse de déplacement de 5 mm/h. Dans ces conditions, la migration des impuretés directes comme celle des impuretés inverses se fait de façon satisfaisante comme le montre la courbe de variation de la résistivité électrique de la figure 1 ([1]). Cinq échantillons ont été prélevés le long de ce barreau, en fonction de la valeur de leur résistivité électrique exprimée par le rapport R_{H_2}/R_{amb}. Les échantillons 1 et 5 correspondent à une même valeur de ce

Tableau I (*).

	Concentration exprimée en 10^{-6} en poids dans les prélèvements.			
	1.	2-3.	4.	5.
Impuretés inverses :				
Chrome	0,012	0,007	0,001	0,002
Hafnium	0,016	0,01	≦0,0003	≦0,0003
Molybdène	0,004	≦0,0007	–	–
Tungstène	0,003	0,001	≦0,0002	≦0,0001
Zirconium	≦0,2	≦0,1	≦0,1	≦0,04
Impuretés directes :				
Argent	≦0,0001	≦0,008	0,005	0,004
Arsenic	≦0,0001	≦0,0006	≦0,0001	0,003
Cadmium	≦0,004	≦0,1	≦0,05	≦0,03
Cobalt	≦0,0003	≦0,0006	≦0,0004	≦0,002
Cuivre	0,02	0,01	0,07	2,2
Fer	≦0,025	≦0,03	≦0,05	1,8
Gallium	≦0,0002	≦0,0003	0,0008	0,02
Manganèse	0,035	0,022	0,055	0,09
Antimoine	≦0,001	≦0,0003	≦0,00005	0,003
Scandium	0,11	0,13	0,18	0,47
Sélénium	≦0,007	≦0,002	≦0,002	≦0,004
Silicium	–	–	0,3	1,8
Tellure	≦0,004	≦0,01	≦0,002	≦0,002
Thorium	≦0,0003	≦0,004	≦0,0003	0,0004
Zinc	≦0,01	≦0,06	0,015	0,04

(*) Les analyses ont été effectuées par le Service d'analyse du C. E. C. M. et sont dues plus particulièrement à Mme A. Lesbats ([2]) et M. J.-C. Rouchaud.

rapport : 590.10^{-6}. Les échantillons 2, 3 et 4 présentent également une valeur identique : 380.10^{-6} et sont situés aux deux extrémités du palier de la courbe de résistivité électrique. Pour une même valeur du rapport R_{H_2}/R_{amb}, la composition en impuretés des échantillons peut être très différente selon leur position le long du barreau comme le montrent les résultats des analyses rassemblés dans le tableau I.

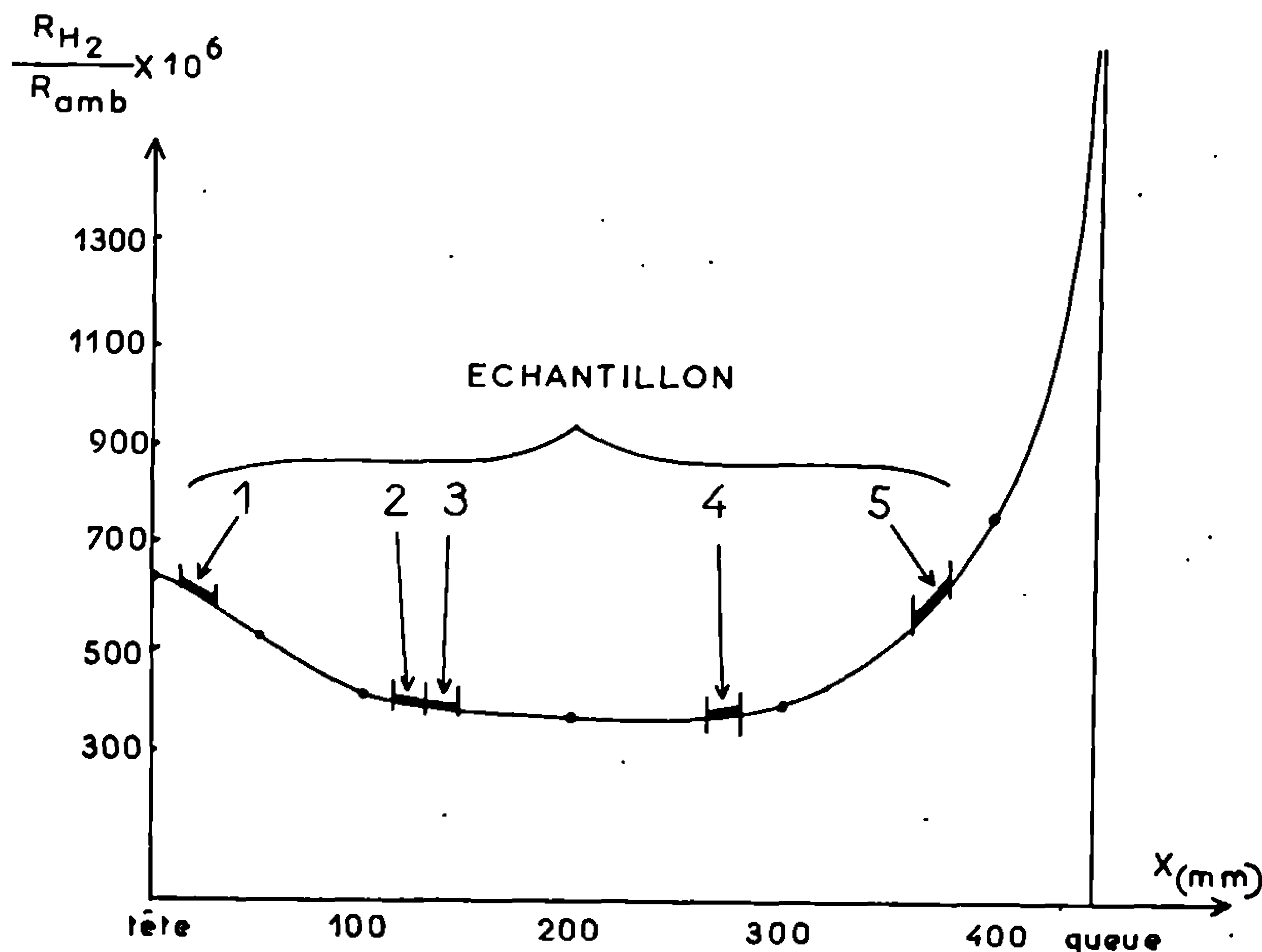


Fig. 1. — Position des cinq échantillons monocristallins prélevés le long du barreau étudié.

En général, le traitement de fusion de zone favorise la formation de l'état monocristallin. Le lingot choisi se présente sous la forme de deux monocristaux A et B. Nous avons obtenu, après découpage, deux séries de monocristaux orientés différemment. Les échantillons 1 et 2 ont une même orientation, différente de celle des échantillons 3, 4 et 5. Ces échantillons ont été laminés à la température de l'azote liquide à un taux de réduction de 97 %. Nous avons vérifié que les textures de déformation correspondant à ces deux types d'orientation présentent un lien de parenté marqué. Les cinétiques de recristallisation des échantillons 2 et 3 prélevés côte à côte sont identiques aux erreurs d'expérience près. Il est donc possible de comparer valablement les échantillons appartenant aux deux monocristaux A et B.

L'étude de la restauration de la résistivité électrique nous a permis de suivre la recristallisation au cours de recuits isothermes effectués à une température de — 40°C. Les courbes de la figure 2, représentant la variation du rapport R_{H_2}/R_{N_2} en fonction du temps de recuit, mettent en

évidence de grandes différences de comportement suivant la position des prélèvements le long du barreau. Après un premier stade d'évolution semblable correspondant à l'élimination des défauts ponctuels, la recristallisation se développe à des vitesses très différentes même pour les échantillons qui présentaient une valeur identique de la résistivité électrique avant déformation. Ainsi, à résistivité égale, les échantillons situés dans

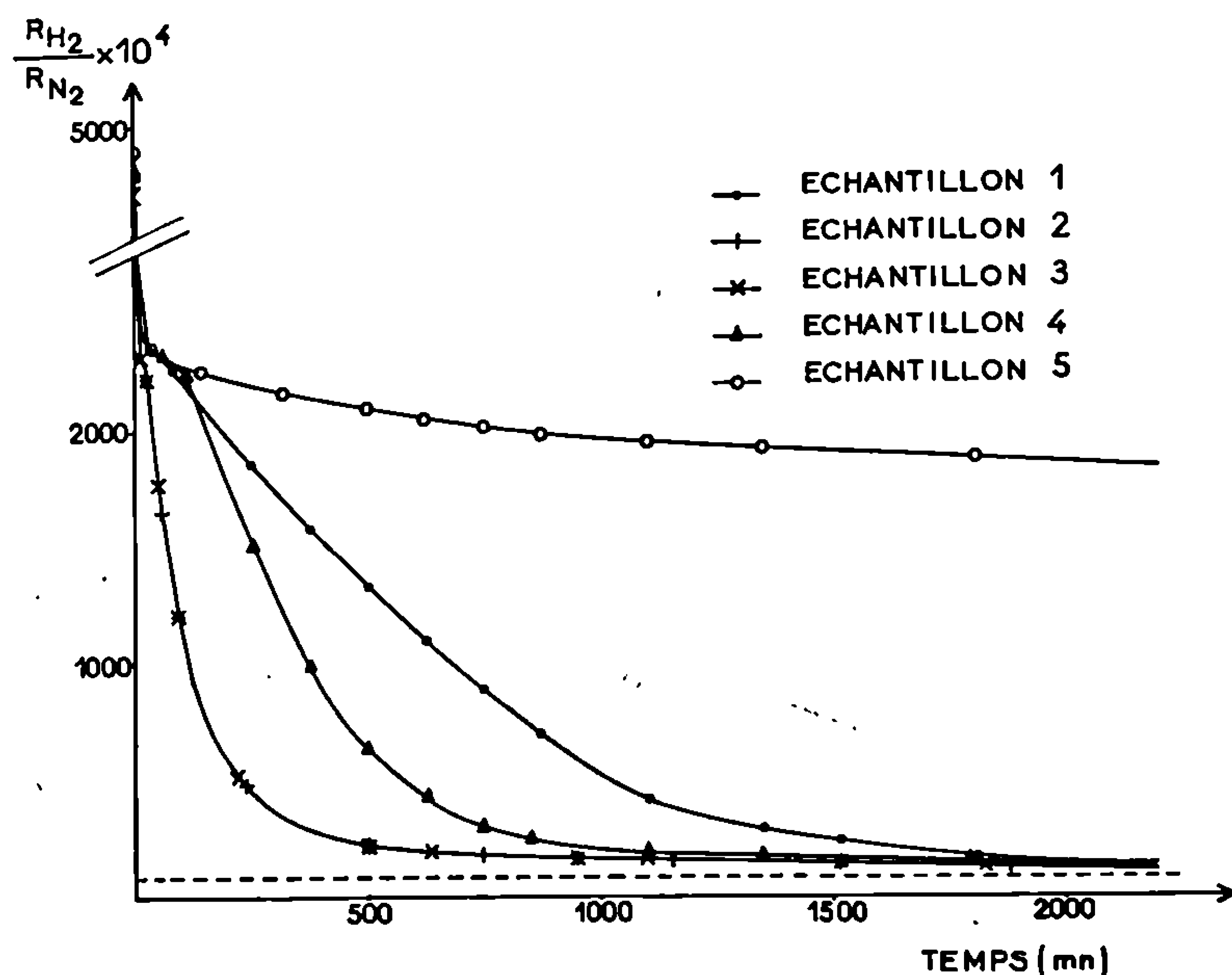


Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de recuit à — 40°C après déformation à la température de l'azote liquide.

la deuxième partie du lingot recristallisent nettement plus lentement que ceux situés dans la première.

Par ailleurs, les analyses par activation ont été effectuées tout le long du barreau sur des prélèvements faits de part et d'autre de chacun des monocristaux étudiés. Nous pouvons remarquer que les échantillons 1, 2, 3 et 4 présentent une teneur globale en impuretés sensiblement équivalente et de l'ordre de $0,5.10^{-6}$. Seul l'échantillon 5 se distingue des autres par une teneur de $6,4.10^{-6}$. Cependant, la composition en impuretés des quatre premiers échantillons n'est pas la même et il semblerait que les impuretés inverses aient une influence beaucoup plus grande que les impuretés directes sur la recristallisation.

Grâce aux courbes de variation de la résistivité électrique, il est possible de suivre de façon très sensible la recristallisation de l'aluminium de haute pureté. Ces courbes mettent en évidence l'influence, sur ce phénomène, de très faibles traces d'impuretés (dixième ou même centième de partie par million). Par contre, ni la valeur de la résistivité à l'état parfai-

tement recristallisé (avant déformation), ni la teneur globale en impuretés ne permettent de prévoir exactement quelle sera la cinétique de recristallisation des échantillons à étudier. En effet, les impuretés résiduelles ont des influences très différentes non seulement en fonction de leur nature, mais également de la propriété étudiée.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) G. REVEL et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2101.

(2) A. LESBATS, *Thèse*, Université de Paris, juin 1966.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLURGIE. — *Détermination expérimentale des températures limites de vaporisation en film et d'ébullition nucléée pour l'eau pure dans laquelle on trempe une éprouvette métallique.* Note (*) de MM. **François Moreaux** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les températures limites L_I et L_S du domaine de transition de l'eau (¹) varient, en fonction de sa température, suivant une loi linéaire indépendante de la nature et de la forme de l'éprouvette de trempe. La température initiale θ_0 de trempe sans caléfaction est déterminée à la fois par expérience directe et à partir de L_I grâce à l'expression de la température de contact brusque [(¹), (²)].

L'un d'entre nous (¹) a déterminé les températures L_I et L_S de l'eau en ébullition. Cette détermination est considérablement facilitée par le fait que, dans ces conditions, l'éprouvette métallique trempée ne provoque aucun échauffement du liquide de trempe. Par contre, dans le cas où l'eau se trouve à une température quelconque comprise entre 0 et 100°C il est

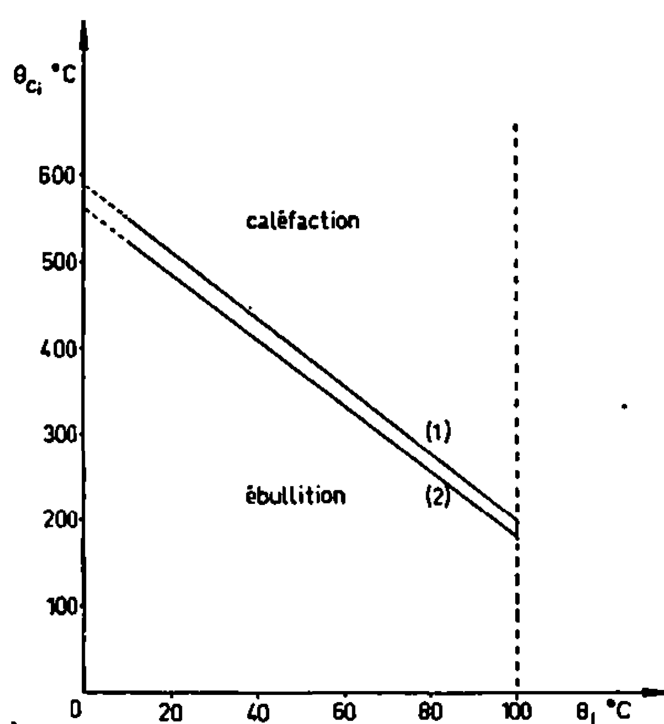


Fig. 1. — Variations des températures critiques de contact initial en fonction de la température de l'eau.

(1) Température limite supérieure L_S. (2) Température limite inférieure L_I.

Ces courbes, indépendantes de la nature, de la forme et des dimensions de l'éprouvette, caractérisent le liquide de trempe.

nécessaire, pour que cela soit correct, que la température de contact initial θ_{ci} soit à peine supérieure à la limite supérieure L_S du domaine de transition. C'est pour cette raison qu'on est obligé d'utiliser une méthode un peu laborieuse d'approches successives qui encadrent le domaine de températures $L_I L_S$ jusqu'à ce qu'on parvienne à une température initiale de trempe pour laquelle on n'observe plus de caléfaction. Cette température θ_0, déterminée par approche en température décroissante, correspond à une température de contact initial θ_{ci} à peine supérieure à L_S . De même, on détermine par approche en température croissante la température initiale qui correspond à L_I.

L'éprouvette de trempe est un cyclindre de nickel de 10 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur poli au papier potée 0000, oxydé à 800°C à l'air, puis trempé dans de l'eau à 100°C. L'observation de la caléfaction se fait visuellement.

On passe des températures initiales de trempe θ_0 ainsi déterminées aux températures de contact initial θ_{ci}, c'est-à-dire finalement à L_i et L_S, en appliquant la formule du contact brusque entre deux milieux semi-infinis dont l'emploi, à l'instant initial, a été précédemment justifié [(1), (2)].

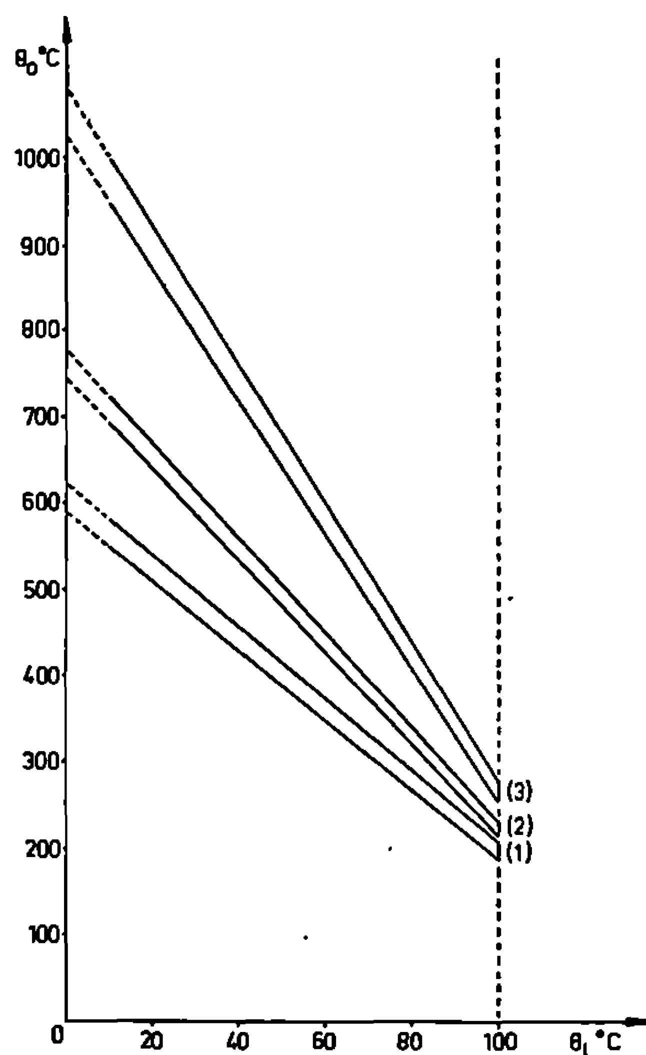


Fig. 2. — Variations de la température initiale critique de trempe en fonction de la température de l'eau pour des éprouvettes identiques enrobées :

(1) argent E = 453; (2) oxyde de nickel E = 74;
(3) silicate de sodium E = 30 kcal.m^{-2}.(°C)$^{-1}$.h$^{-1/2}$.

C'est dans ces conditions que nous avons tracé les deux courbes de la figure 1 qui sont évidemment indépendantes de la nature, de la forme et des dimensions de l'éprouvette. Elles caractérisent le comportement du liquide au cours de la trempe.

Si, maintenant, nous voulons connaître les températures initiales critiques pour lesquelles on passe d'un refroidissement avec caléfaction à un refroidissement sans caléfaction, pour une éprouvette de propriétés superficielles données, il faut passer de θ_{ci} donnée par la figure 1 à θ_0 en appliquant, dans l'autre sens, la formule du contact brusque.

C'est ce que nous avons fait pour établir les courbes de la figure 2 relatives au même échantillon de nickel recouvert par des dépôts d'effusivités E très différentes. On voit que la propriété du silicate de sodium d'élever

la température initiale de trempe sans caléfaction que l'un d'entre nous avait établie pour l'eau à 100°C et, dans le cas de l'acier, dans l'eau à 20°C ([3]) se retrouve dans tout l'intervalle de température 0-100°C. A l'opposé, la valeur élevée de l'effusivité de l'argent favorise la caléfaction. Ces courbes ont pu être établies par l'expérience directe ce qui confirme encore la validité des hypothèses déjà formulées [([1]), ([2])].

La figure 3, qui se déduit de la figure 1 par un procédé analogue, donne une description complète des conditions qui conduisent à des refroidis-

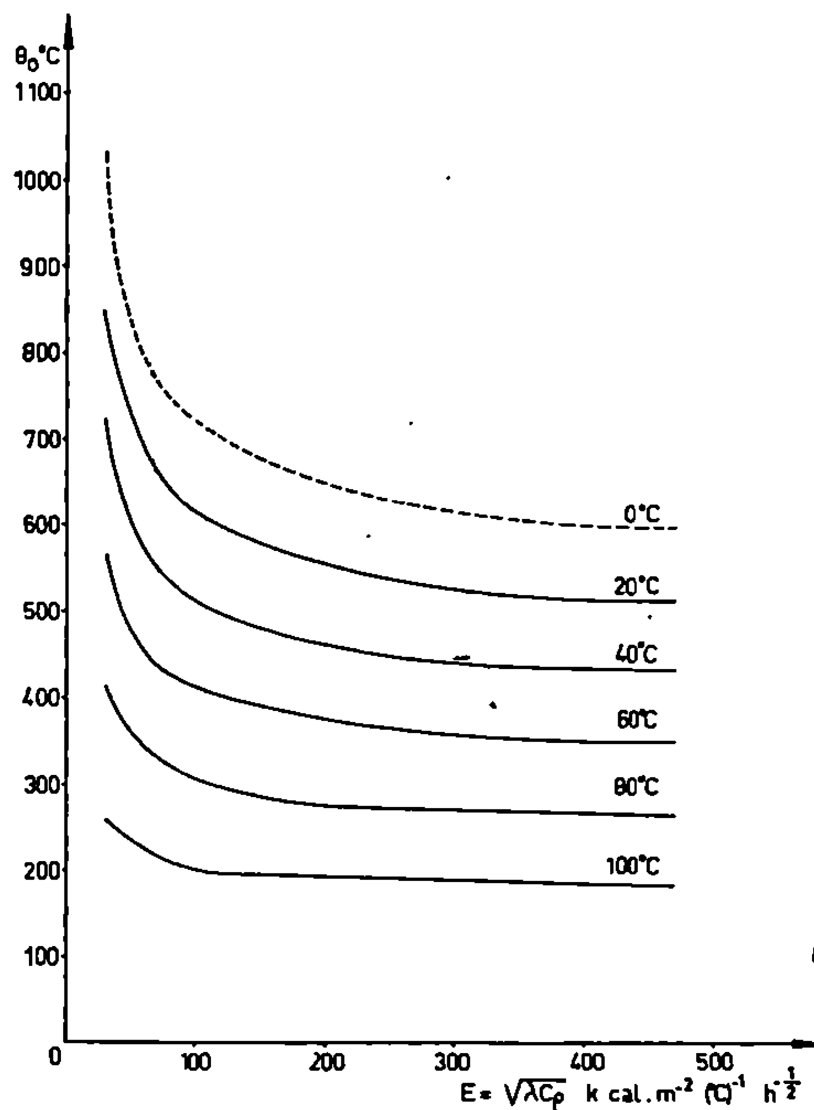


Fig. 3. — Relation entre la température limite de trempe sans caléfaction et le coefficient $E = \sqrt{\lambda C \rho}$ superficiel d'une éprouvette trempée dans l'eau prise à différentes températures.

La courbe pour l'eau à 0°C est tracée à partir des valeurs obtenues par extrapolation des droites de la figure 2.

sements avec ou sans caléfaction, à partir des deux facteurs qui, pour un liquide donné pris à une température donnée, définissent l'opération de trempe : la température initiale de trempe θ_0 et l'effusivité E de la surface de l'éprouvette.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 793.

([2]) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 713.

([3]) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1227.

(Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy, associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Une correction au calcul de l'équilibre de sédimentation dans un gradient de densité à l'ultracentrifugeuse préparative.* Note (*) de MM. **Jean Dayantis** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans certaines conditions de centrifugation préparative la force centrifuge au fond du tube de centrifugation peut être plus de deux fois supérieure à la force centrifuge au niveau du ménisque. Si la largeur de la courbe d'équilibre est assez grande, celle-ci n'est plus une courbe de Gauss, comme c'est le cas à la centrifugeuse analytique pour un produit homogène et en l'absence d'effet de la concentration.

Le calcul qui suit met en évidence cette correction par un développement au deuxième ordre du calcul initial de Meselson, Stahl et Vinograd.

En vue de définir la distribution d'un composé macromoléculaire dans le gradient de densité produit par le mélange de deux solvants de faible poids moléculaire, Meselson, Stahl et Vinograd ont établi une théorie qui se limite aux termes du premier ordre [1]. Cette approximation est pratiquement toujours suffisante quand on utilise une centrifugeuse analytique : toutefois, dans le cas des centrifugeuses préparatives, étant donnée la longueur des tubes de centrifugation (5,4 cm dans le cas du rotor « Beckman SW 39 ») il peut être utile de tenir compte des termes du deuxième ordre. Pour le montrer, partons de la relation fondamentale [2] :

$$M_s(1-\bar{v}_s\rho)\,\omega^2 r\,dr = \mathrm{RT}\,\frac{dc_3}{c_3}, \tag{1}$$

où M_s est la masse solvatée des macromolécules, $\bar{v}_s$ leur volume spécifique solvaté, ρ la densité de la solution, ω la vitesse angulaire et r la distance du centre de rotation. R est la constante des gaz, T la température absolue, c_3 la concentration du composé macromoléculaire et posons, en appelant r_0 l'abscisse du centre de la bande :

$$r = r_0 + x. \tag{2}$$

En développant les expressions de ρ et $\bar{v}_s$ en fonction de x, on obtient

$$\rho = \rho_0 + \frac{d\rho}{dx}x + \frac{d^2\rho}{dx^2}x^2, \tag{3a}$$

$$\bar{v}_s = \bar{v}_{s,0} + \frac{d\bar{v}_s}{dx}x + \frac{d^2\bar{v}_s}{dx^2}x^2. \tag{3b}$$

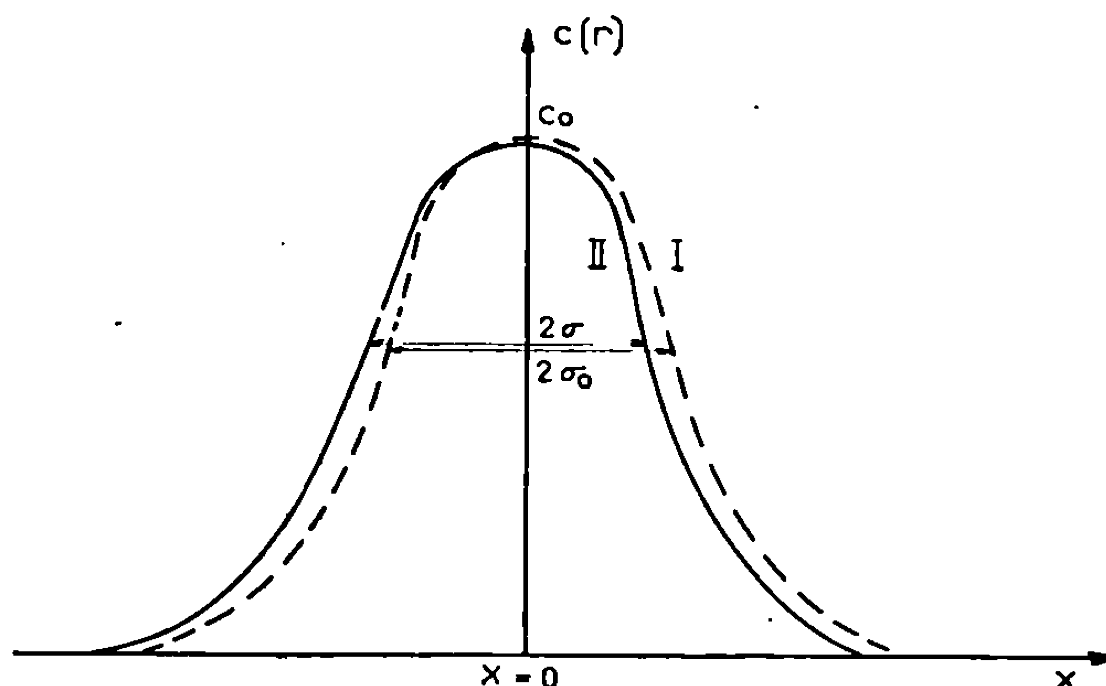
Afin de tenir compte de la compressibilité des différents composants ainsi que de la solvatation préférentielle du composé macromoléculaire par l'un des solvants du mélange, il convient d'écrire les dérivées précédentes en prenant pour variables indépendantes la pression P et la concentration c_1 de l'un des solvants et comme variable intermédiaire le coefficient de solvatation préférentielle en poids Γ' [[3], [4]].

Les expressions (3 *a*) et (3 *b*) s'écrivent alors

$$(3a')\quad \rho = \rho_0 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial \mathrm{P}}\right)_{c_1}\frac{d\mathrm{P}}{dx}x + \left(\frac{\partial\rho}{\partial c_1}\right)_{\mathrm{P}}\frac{dc_1}{dx}x + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial \mathrm{P}^2}\right)_{c_1}\left(\frac{d\mathrm{P}}{dx}\right)^2 x^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial c_1^2}\right)_{\mathrm{P}}\left(\frac{dc_1}{dx}\right)^2 x^2 + \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial \mathrm{P}\,\partial c_1}\right)_{\mathrm{P\ ou\ }c_1}\frac{d\mathrm{P}}{dx}\frac{dc_1}{dx}x^2,$$

$$(3b')\quad \bar{v}_s = \bar{v}_{s,0} + \left(\frac{\partial\bar{v}_s}{\partial \mathrm{P}}\right)_{c_1}\frac{d\mathrm{P}}{dx}x + \left(\frac{\partial\bar{v}_s}{\partial\Gamma'}\right)_{\mathrm{P}}\frac{d\Gamma'}{dc_1}\frac{dc_1}{dx}x + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{v}_s}{\partial \mathrm{P}^2}\right)_{c_1}\left(\frac{d\mathrm{P}}{dx}\right)^2 x^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{v}_s}{\partial\Gamma'^2}\right)_{\mathrm{P}}\left(\frac{d\Gamma'}{dc_1}\right)^2\left(\frac{dc_1}{dx}\right)^2 x^2 + \left(\frac{\partial^2\bar{v}_s}{\partial \mathrm{P}\,\partial\Gamma'}\right)_{\mathrm{P\ ou\ }\Gamma'}\frac{d\mathrm{P}}{dx}\frac{d\Gamma'}{dc_1}\frac{dc_1}{dx}x^2.$$

Toutes les dérivées du second membre de (3 *a'*) et (3 *b'*) s'expriment très facilement en fonction de la densité de la solution, de la concen-



tration du solvant I, des volumes spécifiques et des compressibilités des composants en présence ainsi que du coefficient Γ'. Seule la dérivée $d\Gamma'/dc_1$ doit faire, en général, l'objet d'une détermination spéciale [([5]), ([6])].

Dans ces conditions, en remplaçant dans (1) $\bar{v}_s$ et ρ par leurs expressions (3 *a'*) et (3 *b'*) et en négligeant les termes en x supérieurs au deuxième ordre, on obtient une expression contenant quatre termes du premier ordre et dix termes du deuxième ordre. Sans expliciter ces derniers, car cela alourdirait sans nécessité les équations, nous poserons leur somme égale à $(d^2\rho/dx^2)_{\text{eff}}$.

L'intégration de (1) ne présente aucune difficulté et l'on trouve

$$(4a)\qquad c(x) = c_0 \exp(-ax^2 - bx^3),$$

où c_0 est la concentration pour $x = 0$. a et b sont définis par

$$(4b)\qquad a = \frac{\mathrm{M}_s\bar{v}_s\omega^2 r_0}{2\mathrm{RT}}\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{eff}} = \mathrm{A}\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{eff}},$$

$$(4c)\qquad b = \frac{2}{3}\frac{\mathrm{A}}{r_0}\left\{\left(\frac{d^2\rho}{dx^2}\right)_{\text{eff}} r_0 + \left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{eff}} + (\mathrm{K} - \mathrm{K}_s)\,\rho_0^2\,\omega^2 r_0\right\},$$

où nous avons posé [4] :

$$\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{eff}} = \left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{comp}} - \frac{1}{\bar{v}_{s,0}} \frac{1-\bar{v}_1\rho_0}{1+\Gamma'} \left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{comp}} + (K - K_s)\,\rho_0^2\,\omega^2 r_0. \tag{4d}$$

Nous représentons, en trait plein, la courbe définie par (4 a) et en trait discontinu la courbe gaussienne qu'on obtient si l'on fait $b = 0$, ce qui revient à négliger les termes en x^2. Les abscisses des maximums des deux courbes sont les mêmes; de même, on peut montrer que les concentrations à cette abscisse ne doivent guère varier de manière sensible d'une courbe à l'autre. Par contre, pour $x > 0$, les concentrations de la courbe II sont plus faibles que pour la courbe I et inversement elles sont plus fortes pour $x < 0$.

Supposons maintenant qu'on veuille calculer la masse moléculaire du polymère par la relation de Hearst et Vinograd [2] :

$$M_s = \frac{RT}{\sigma_0^2 \bar{v}_s \left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\text{eff}} \omega^2 r_0}. \tag{5}$$

Pour cela il faut chercher l'influence de notre correction sur la valeur de 2σ, distance entre les points d'inflexion de la courbe. Si notre correction est petite elle ne s'écarte pas beaucoup de la valeur $2\sigma_0$ de la courbe de Gauss et l'on peut utiliser un calcul simplifié.

En dérivant deux fois (4 a) on obtient

$$c''(x) = c_0 \exp(-ax^2 - bx^3)\,B(x), \tag{6a}$$

$$B(x) = 9b^2x^4 + 12abx^3 + 4a^2x^2 - 6bx - 2a. \tag{6b}$$

Pour $x = \pm 1/\sqrt{2a}$ valeurs inflexionnelles de la courbe I,

$$B(x) = \frac{9b^2}{4a^2}.$$

De même, on trouve

$$B'\left(+\frac{1}{\sqrt{2a}}\right) = 12b + 4a\sqrt{2a} + \frac{18b^2}{a\sqrt{2a}},$$

$$B'\left(-\frac{1}{\sqrt{2a}}\right) = 12b - 4a\sqrt{2a} - \frac{18b^2}{a\sqrt{2a}}.$$

L'examen dans ces dernières relations du terme en $b^2/a^{3/2}$ montre que celui-ci est petit devant b et l'on peut le négliger. Dès lors, en faisant pour les racines de $B(x)$ proches de $\pm 1/\sqrt{2a}$, l'approximation de la tangente, on trouve

$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{2a}} - \frac{9b^2}{4a^2(4a\sqrt{2a} - 12b)}, \qquad y_2 = -\frac{1}{\sqrt{2a}} + \frac{9b^2}{4a^2(4a\sqrt{2a} - 12b)},$$

soit

$$2\sigma = y_1 - y_2 \simeq \frac{2}{\sqrt{2a}} - \frac{2}{\sqrt{2a}}\,\frac{9b^2}{16a^3} = 2\sigma_0\left(1 - \frac{9b^2}{16a^3}\right). \tag{7}$$

La distance entre les points d'inflexion diminue donc en valeur relative d'une quantité proportionnelle à b^2/a^3. Or, d'après les relations (4 *b*) et (4 *c*) a et br_0 sont des quantités dont le rapport est indépendant de la masse moléculaire. De plus, si dans la relation (4 *c*) on néglige en première approximation le terme en $d^2\rho/dx^2$, nous voyons que br_0/a est indépendant aussi bien de la masse moléculaire que des conditions expérimentales. En conséquence la relation (7) montre que la correction relative à effectuer sur σ_0 est proportionnelle à a^{-1}, ce qui signifie qu'elle est inversement proportionnelle à la masse moléculaire du composé macromoléculaire.

Application numérique. — Pour fixer les idées, nous allons essayer de voir comment varie le terme b^2/a^3 en fonction des conditions expérimentales. D'après ce que nous venons de voir ce terme varie comme a^{-1}, il suffit donc de chercher comment varie a quand on passe d'une masse moléculaire élevée observée à grande vitesse à une masse moins élevée observée à vitesse plus faible. Si nous supposons dans le premier cas qu'il s'agit d'un polystyrène de masse moléculaire 10^6 de volume spécifique 0,91 centrifugé dans un mélange de 2-butanone-chloroforme à une vitesse de 50 740 tr/mn [7], on trouve, dans un gradient caractérisé par $d\rho/dx = 7.10^{-2}\,\text{g/cm}^4$, $a = 282\,\text{cm}^{-2}$. Si, par contre, la masse est dix fois plus faible, la vitesse 25 000 tr/mn, le gradient devient $1,7.10^{-2}\,\text{g/cm}^4$ et la nouvelle valeur de a sera $1,7\,\text{cm}^{-2}$. De ce fait, même si dans le premier cas la correction est négligeable elle risque de devenir importante dès qu'on travaille dans des conditions analogues à celles qu'on rencontre lors d'une centrifugation préparative.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) M. Meselson, F. W. Stahl et J. Vinograd, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 581.
(2) J. E. Hearst et I. Vinograd, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 999.
(3) J. W. Williams, K. E. Van Holde, R. L. Baldwin et H. Fujita, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 715.
(4) M. Jacob, J. Dayantis et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 73.
(5) B. E. Read, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 382.
(6) C. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 675.
(7) J. Dayantis et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 773.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'acide polyacrylique syndiotactique par hydrolyse du polyacrylate d'isopropyle. Propriétés cristallographiques des acides polyacryliques stéréoréguliers.* Note (*) de M. **Pierre Monjol**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse alcaline d'un polyacrylate d'isopropyle présumé syndiotactique conduit à un polymère de l'acide acrylique cristallin et certainement syndiotactique.

L'hydrolyse des esters polyacryliques ou polyméthacryliques a fait l'objet de nombreuses études. Deux conclusions semblent s'imposer :

1. les polyméthacrylates résistent mieux à l'hydrolyse que les polyacrylates;

2. les polymères isotactiques s'hydrolysent plus facilement que leurs homologues syndiotactiques [(1), (2)].

Kargin (3) et Miller (4) ont respectivement hydrolysé les polyacrylates isotactiques d'isopropyle et de tertiobutyle. Furukawa (5) a traité le cas des polyacrylates d'alcoyle, tandis qu'O'Neill (2) faisait le point sur celui du polyméthacrylate de méthyle.

Nous nous sommes proposé de réaliser l'hydrolyse du polyacrylate d'isopropyle syndiotactique en vue notamment de comparer le produit obtenu au polymère résultant d'une irradiation de l'acide acrylique en solution à basse température (6).

L'acrylate d'isopropyle a été préparé par transestérification de l'acrylate de méthyle (7). La polymérisation a été effectuée à — 78°C dans le toluène, par amorçage photochimique, ce procédé conduisant habituellement à un polymère syndiotactique (8). Les polymères que nous avons obtenus ont les mêmes caractéristiques que ceux décrits dans la littérature.

L'hydrolyse a fait l'objet de deux séries d'essais :

1° *Hydrolyse acide par l'acide sulfurique concentré.* — Cette méthode utilisée avec succès par Furukawa (5) pour des polyacrylates d'alcoyle n'a pas permis à O'Neill (2) de réaliser l'hydrolyse complète du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique. Nos propres essais sur les polyacrylates d'isopropyle ont été infructueux.

2° *Hydrolyse alcaline.* — Nous avons repris en la simplifiant la méthode indiquée par Kargin (3) :

— 1 g de polymère, gonflé dans quelques millilitres de toluène, est mis en suspension dans une solution eau-propanol-potasse. Ce mélange hétérogène est chauffé au reflux pendant une nuit dans un ballon en acier inoxydable. On chasse ensuite l'alcool et le toluène en les remplaçant volume pour volume par de l'eau. La solution, alors homogène (un léger trouble subsiste jusqu'à la fin de la réaction), est de nouveau mise au reflux pendant 3 jours. Nous avons renoncé à isoler le polyacrylate de potassium

comme le préconise Kargin et nous avons précipité directement l'acide polyacrylique de sa solution alcaline par addition d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré. Cette précipitation effectuée à 0°C est lente et nécessite au moins une nuit. Après filtration, le polymère est lavé avec une solution diluée d'acide chlorhydrique afin d'éliminer le chlorure de potassium, séché sous vide à 60°C, redissous dans l'eau et finalement lyophilisé.

La résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infrarouge montrent que l'hydrolyse est presque totale (95 % au moins). Cependant ainsi que Kargin l'indiquait déjà pour un polymère isotactique, l'analyse élémentaire laisse penser que le polymère ainsi obtenu n'est pas totalement débarrassé de toute eau liée.

Analyse : $C_3H_5O_2$, calculé %, C 50; H 5,55; trouvé %, C 46; H 6,3.

Dans une Note antérieure ([6]) nous avions fait état des différences de solubilité existant entre ce polymère et un polymère atactique. Nous avions remarqué à ce sujet que son comportement était analogue à celui des polymères obtenus par irradiation photochimique ou radiochimique à basse température, modes de polymérisation conduisant théoriquement à des produits syndiotactiques. La tacticité de tous ces polymères a été vérifiée et fera l'objet d'une publication ultérieure.

Tableau I.

Distances réticulaires des différents types d'acide polyacrylique cristallin.
(Détermination effectuée par M. Sommerlatte, Laboratoire de Chimie des radiations, C. N. R. S., Bellevue.)

	Type du polymère.							
	B.		A.		C.		D.	
Distances réticulaires (Å)	4,79	F	–		–		–	
	4,18	F	–		–		–	
	3,78	F	–		–		–	
	3,46	F	–		–		–	
	3,13	F	3,24	f	3,24	F	3,24	F
	2,86	f	2,81	F	2,81	F	2,81	F
	2,65	f	–		–		–	
	2,52	f	–		–		–	
	2,32	f	–		–		–	
	2,23	F	–		–		–	
	2,10	f	–		–		–	
	2,00	f	2,00	F	2,00	F	2,00	f
	1,84	f	1,63	f	1,63	F	1,63	f

Analyse cristallographique du polymère et des acides polyacryliques stéréoréguliers. — Nous disposions de divers polymères d'acide acrylique (types A, B, C, D et E) dont nous avons donné les caractéristiques dans une Note précédente ([6]). A la seule exception du polymère du type E, ces polymères cristallisent lentement à 0°C de leur solution chlorhydrique. La méthode a été décrite par Kargin ([3]) pour un polymère isotactique.

Les polymères de types A, C et D présumés syndiotactiques présentent des clichés de diffraction de rayons X identiques. Le cliché relatif au polymère de type B présumé isotactique est nettement distinct des précédents mais comparable à ceux obtenus par Kargin et Miller. L'ensemble de nos résultats est contenu dans le tableau I.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) F. S. Glavis, *J. Polym. Sc.*, 36, 1959, p. 547.
(2) J. J. O'Neill, *Polytechnic Institute of Brooklyn* (*Thèse*, 64-320, 1963, p. 10).
(3) V. A. Kargin, V. A. Kabanov, S. Y. Mirlina et A. V. Vlasov, *Vysokomol. Soed.*, 3, n° 1, 1961, p. 134.
(4) M. L. Miller, K. O'Donnel et J. Skogman, *J. Colloïd Se.*, 17, 1962, p. 1825.
(5) T. Makimoto, T. Tsuruta et J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 50, 1961, p. 116.
(6) P. Monjol, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1426.
(7) C. E. Rehberg, *Org. Syntheses Coll.*, 3, 1955, p. 146.
(8) C. F. Ryan et J. J. Gormley, *Macromol. Syntheses*, 1, 1963, p. 30.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude physicochimique de la nitro-1 acétaldoxime-2 (ou acide méthazonique) en solutions aqueuses tamponnées.* Note (*) de MM. **Stephane Deswarte** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence de deux isomères du méthazonate. Décomposition des solutions aqueuses acides d'acide méthazonique.

L'acide méthazonique et ses sels ont été à plusieurs reprises étudiés pour élucider le mécanisme de formation du méthazonate [(1), (2), (3)], déterminer la structure de ces composés [(4) à (8)] et connaître les produits de dégradation en milieu acide [(6), (9)].

L'acide méthazonique, instable, donne NH_2OH, CO_2, HCN, HCOOH et HC(=NOH)—COOH selon Meister (9). Morgan (6) suggère qu'il se décompose, en partie par l'intermédiaire de son acide nitronique, pour engendrer HC(=NOH) CHO, instable et non identifié. Il n'est pas donné de bilan.

Les résultats spectrophotométriques dans l'ultraviolet diffèrent avec les auteurs [(2), (5), (6)].

Nous avons cherché à préciser le mode de décomposition en milieu acide, ce qui nous a amenés à réétudier le comportement spectrophotométrique ultraviolet.

Cette étude a été faite sur des solutions dont les concentrations permettaient des dosages polarographiques directs (de l'ordre de 10^{-3} M).

1. Polarographie. — Elle est encore plus complexe que celle de la nitro-1 acétophénone-oxime-2 (10). Nous pouvons néanmoins remarquer que :

a. pour $2{,}0 < pH < 3{,}5$, on observe instantanément une vague ($E_{1/2}$ varie de $-0{,}57$ à $-0{,}64$ V) dont la hauteur correspond à un processus de réduction à 6-7 électrons. Elle décroît progressivement pour $pH > 3{,}5$, tandis qu'en apparaît une autre plus négative;

b. à l'intensité moitié, mesurée en portant $i = f(\text{pH})$ pour la première vague, coïncide le pK apparent nitro-nitronate égal à 4,5, déterminé et confirmé précédemment [(6), (8)];

c. au-dessus de pH 4,9, le comportement est compliqué mais pour $pH > 8$, nous avons une seule vague dont le $E_{1/2}$ varie de $-1{,}45$ à $-1{,}50$ V. Sa hauteur diminue quand croît le pH et varie avec la nature et la concentration du tampon.

Notons que la vague en milieu acide correspondrait à la réduction du dérivé nitré plutôt qu'à celle de l'acide nitronique car nous avons déjà vu (8) que la forme nitro se forme instantanément, comme dans le cas de l'oxime de l'ω-nitroacétophénone (10).

2. Spectrophotométrie ultraviolette. — La discordance des résultats publiés [(2), (5), (6)], tant en longueurs d'onde qu'en intensité, laissait prévoir un comportement spectrophotométrique compliqué.

Par comparaison des spectres obtenus dans la soude N/10, nous avons observé que ces variations provenaient du choix des produits de départ et de leur mode d'obtention.

	Dissolution dans NaOH N/10 de			
			Sel disodique.	
	Acide méthazonique.	Sel monosodique.	Tête de cristallisation.	Queue de cristallisation.
$\lambda_{m\mu}$ (ε)	307 (20 000)	310 (19 000)	303 (25 000)	308-309 (19 000)
			Mélange 307 (20 000)	

3. Dégradation en milieu acide. — Les solutions d'acide méthazonique formées, soit par dissolution de l'acide lui-même, soit par acidification du mono ou du bi-ion, se décomposent et engendrent des produits présentant des caractéristiques polarographiques et spectrophotométriques identiques.

La réaction n'est pas totale. En effet, si les vagues cathodiques de l'acide méthazonique ($E_{1/2}$ = — 0,53 et — 0,80 V à pH 1,4) disparaissent pour donner, après évolution, une vague de $E_{1/2}$ = — 0,70 V au même pH et une vague anodique ($E_{1/2}$ = — 0,27 V) par alcalinisation à pH 12, les spectres de ces solutions dégradées alcalinisées présentent toujours une bande vers 303 mμ en plus d'une nouvelle bande à 233 mμ.

L'intensité et la position de la première bande permettent de penser qu'il reste environ 20 % de méthazonate intact. Une élévation de 20° de la température de la réaction n'agit pas sur cette limite.

Par contre, si une solution acide dont l'évolution est terminée est ensuite amenée à pH 12 puis réacidifiée, nous constatons que la dégradation recommence jusqu'à transformation d'environ 80 % de l'acide méthazonique restant. Nous arrivons ainsi par alcalinisation et acidification successives de solution dégradée à rendre la réaction de décomposition totale.

Les produits de dégradation sont : du nitrométhane, dosé par sa vague polarographique en milieu acide et par la bande ultraviolette à 233 mμ en milieu alcalin; de l'hydroxylamine, dosé par sa vague polarographique anodique à pH 12 et par potentiométrie et de l'acide formique, décelé par potentiométrie.

4. Mise en évidence de deux isomères. — La réaction de dégradation est limitée mais il ne s'agit pas d'un équilibre. La formation de méthazonate par condensation alcaline de 2 moles de nitrométhane ne peut avoir lieu dans les conditions où nous opérons. L'introduction d'un excès d'un des produits de dégradation ne permet pas la formation de méthazonate.

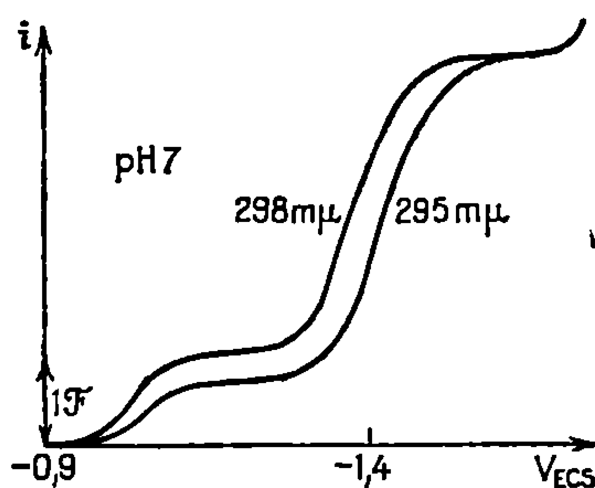
Il est donc probable que nous soyons en présence d'un mélange de deux isomères de stabilités très différentes.

a. Le comportement spectrophotométrique ultraviolet est différent selon l'origine des produits de base (tableau) et varie au long des alcalinisations et acidifications successives.

b. Une solution de méthazonate disodique (tête de cristallisation : 303 mμ dans NaOH N/10) mise à pH 7 absorbe initialement à 295 mμ (ε = 18 000) et donne finalement une bande à 298 mμ (ε = 16 000). Si cette solution est portée à pH 12,4 nous retrouvons la bande à 307 mμ du sel disodique n'ayant pas fait l'objet d'une cristallisation fractionnée.

Nous avons également observé qu'à ce déplacement de 295 à 298 mμ il correspond un changement dans le polarogramme à pH 7 (*figure*).

Nous observons également des différences comparables sur les polarogrammes vers pH 7 pour les deux isomères connus de la phénylglyoxime



et sur les spectres ultraviolets à pH 13. L'isomère anti présente alors un maximum d'absorption à 278 mμ (ε = 20 000), il est situé à 291 mμ (ε = 12 800) pour l'amphi.

c. Des spectres R. M. N. sur des solutions aqueuses sodiques 1 M en produit et en soude faites à partir de différents échantillons de méthazonate repérés par leur longueur d'onde maximale dans l'ultraviolet permettent de confirmer l'existence des deux isomères ([7]).

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz sur spectrographe « Varian A 60 » et les déplacements chimiques sont repérés par rapport à l'acétone prise comme référence interne.

Nous observons dans le spectre des différents échantillons deux quadruplets (spectres de type AB) d'intensités relatives variant suivant les conditions et qu'on peut attribuer à la présence de deux isomères :

1er isomère : $\delta_A = 4{,}60$, $\delta_B = 5{,}84 \cdot 10^{-6}$, $J_{AB} \# 9$ Hz;

2e isomère : $\delta_A = 4{,}95$, $\delta_B = 5{,}45 \cdot 10^{-6}$, $J_{AB} \# 9$ Hz.

Le dosage des isomères effectué par intégration conduit à des rapports 1er isomère/2e isomère égaux à :

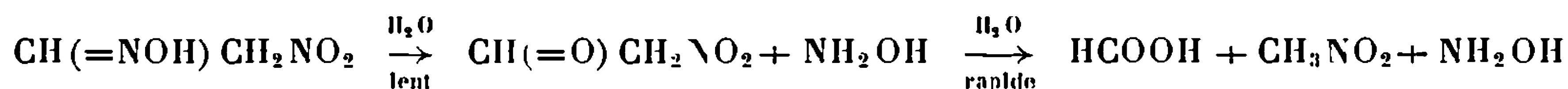
1/10 pour le méthazonate monosodique 310 mμ;

4/5 » disodique 303 mμ;

1/5 » » 307-308 mμ.

5. Schéma réactionnel de dégradation. — La tautomérie en forme nitrée vraie est très rapide, il semble donc que ce soit l'acide méthazonique qui se décompose et non son acide nitronique ([6]).

La décomposition se ferait via le nitroacétaldéhyde très instable :



$$CH(=NOH)\,CH_2NO_2 \xrightarrow[\text{lent}]{H_2O} CH(=O)\,CH_2NO_2 + NH_2OH \xrightarrow[\text{rapide}]{H_2O} HCOOH + CH_3NO_2 + NH_2OH$$

par analogie avec le nitropropanedial et le gem-cyano-nitro acétaldéhyde. Nous avons vu que le premier engendre de l'acide formique et du nitrométhane ([11]), le second de l'acide formique et du gem-cyano-nitrométhane ([12]).

La mise en évidence en solution de deux isomères du méthazonate permet d'expliquer les anomalies du comportement spectrophotométrique ultraviolet et la limitation de la réaction de dégradation de l'acide méthazonique en solution.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) N. Lévy et J. D. Rose, *Quart. Rev.* (London), 1, 1947, p. 358.
([2]) C. M. Drew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3098.
([3]) C. M. Drew, J. R. Mc Nesby et A. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2622.
([4]) D. J. Morgan, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1069.
([5]) V. E. Matthews et D. G. Kubler, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 266.
([6]) D. J. Morgan, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4646.
([7]) S. Brownstein, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2919.
([8]) S. Deswarte, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 628.
([9]) Meister, *Chem. Berichte*, 40, 1907, p. 3435.
([10]) S. Deswarte et J. Armand, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3865.
([11]) P. Souchay et S. Deswarte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6379.
([12]) S. Deswarte et P. Souchay, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 981.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Affinement préliminaire à l'ordinateur « I. B. M. 704 » de la structure aux rayons X du 3.5-dibromo-hydroxytriphénylméthane carbinol.* Note (*) de Mlle Cécile Stora, transmise par M. Paul Pascal.

Les coordonnées de tous les atomes (hydrogène exceptés) de la molécule du 3.5-dibromo-hydroxytriphénylméthane carbinol, déduites de la première analyse de Fourier par la méthode de l'atome lourd ([1]), ont été soumises à l'affinement par les moindres carrés de façon classique, au moyen du programme de Busing et Lévy ([2]).

On a effectué deux cycles, en bloquant les coordonnées des atomes de brome et les coefficients d'agitation thermique isotropes pris égaux à 3,6, donc en ne faisant varier que les coordonnées x, y, z, des autres atomes, ainsi que les coefficients de mise à l'échelle des strates successives autour de l'axe b ([1]). Puis, par séries de deux cycles jusqu'au 10e, en maintenant toujours variables les coordonnées atomiques (brome inclus), on a alternativement bloqué les facteurs d'échelle des strates et les coefficients de température isotrope des atomes. Enfin, on a introduit les six paramètres de l'anisotropie thermique de tous les atomes, en ne mettant à varier que ceux des atomes de brome, alternativement avec les facteurs d'échelle, pendant six cycles. Le facteur d'accord $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum F_o$ tomba à la valeur 0,202 en ne décroissant plus guère. Un essai de variation des paramètres d'agitation thermique des atomes de carbone conduisit à un ensemble de déterminants négatifs marquant bien, avec l'arrêt de la décroissance de R, la présence d'une anomalie physique, ne pouvant être que l'absorption des cristaux. En effet, le cristal étudié était un très mince feuillet de 0,015 mm d'épaisseur, contre 0,40 mm de largeur (épaisseur optimale : 0,36 mm). Cette disproportion dans les dimensions de la section aurait nécessité des corrections d'absorption spatiale que nous n'avons pas voulu effectuer à cause de leur médiocrité, préférant, si possible, obtenir un cristal plus épais et le tailler pour rendre ces deux dimensions comparables, afin de l'entreprendre ensuite au diffractomètre semi-automatique qui intègre les intensités diffractées. L'étude a donc été arrêtée là.

Avec les coordonnées obtenues à l'avant-dernier cycle ($R = 0,202$), nous avons calculé à l'ordinateur les longueurs des liaisons et les angles de valence, ainsi que leur précision (tableau).

On constate que les phényles I et II présentent davantage de liaisons C—C aberrantes que le phényle III portant les deux atomes de brome, mais seule une étude sans erreurs d'absorption dira si des distorsions existent. Toutefois, la moyenne des liaisons C—C des phényles I, II et III. est respectivement de 1,39, 1,42 et 1,39 Å. De même, la moyenne des

Distances interatomiques (Å).	Déviation standard (Å).	Angles de valence (degrés).	Déviation standard (degrés).
		OH—Cc—C_1^I = 109,1	(2,6)
		OH—Cc—C_1^{II} = 110,9	(2,8)
Cc—OH = 1,38	(0,04)	OH—Cc—C_1^{III} = 106,2	(2,5)
		C_1^I—Cc—C_1^{II} = 109,2	(2,8)
		C_1^{III}—Cc—C_1^{II} = 113,7	(2,6)
		Phényle I.	
C_1—C_2 = 1,46	(0,05)	C_1—C_2—C_3 = 129,2	(4,8)
C_2—C_3 = 1,20	(0,07)	C_2—C_3—C_4 = 117,6	(4,9)
C_3—C_4 = 1,60	(0,07)	C_3—C_4—C_5 = 113,2	(4,7)
C_4—C_5 = 1,31	(0,06)	C_4—C_5—C_6 = 124,1	(4,6)
C_5—C_6 = 1,46	(0,06)	C_5—C_6—C_1 = 121	(4)
C_6—C_1 = 1,30	(0,05)	C_6—C_1—Cc = 125	(3,2)
Cc—C_1 = 1,60	(0,05)	Cc—C_1—C_2 = 120	(3,1)
		Phényle II.	
C_1—C_2 = 1,32	(0,05)	C_1—C_2—C_3 = 113,1	(2,4)
C_2—C_3 = 1,52	(0,06)	C_2—C_3—C_4 = 122,7	(2,5)
C_3—C_4 = 1,45	(0,06)	C_3—C_4—C_5 = 127,7	(5,4)
C_4—C_5 = 1,14	(0,07)	C_4—C_5—C_6 = 106,4	(4,1)
C_5—C_6 = 1,63	(0,08)	C_5—C_6—C_1 = 127,1	(2,3)
C_6—C_1 = 1,45	(0,06)	C_6—C_1—Cc = 121,6	(3,5)
Cc—C_1 = 1,54	(0,05)	Cc—C_1—C_2 = 119,4	(3,5)
		Phényle III.	
C_1—C_2 = 1,32	(0,05)	C_1—C_2—C_3 = 113,9	(3,1)
C_2—C_3 = 1,39	(0,05)	C_2—C_3—C_4 = 122,9	(3,4)
C_3—C_4 = 1,42	(0,05)	C_3—C_4—C_5 = 120,3	(2,7)
C_4—C_5 = 1,34	(0,04)	C_4—C_5—C_6 = 120,8	(2,8)
C_5—C_6 = 1,42	(0,04)	C_5—C_6—C_1 = 113	(3)
C_6—C_1 = 1,47	(0,05)	C_6—C_1—Cc = 115,5	(2,8)
C_1—Cc = 1,62	(0,04)	Cc—C_1—C_2 = 116,1	(2,7)
Br_1—C_3 = 1,92	(0,04)	Br_1—C_3—C_4 = 120,1	(2,6)
Br_2—C_5 = 1,86	(0,03)	Br_1—C_3—C_2 = 116,9	(2,8)

angles à l'intérieur des phényles I, II, III, est respectivement de 121, 119,4 et 118°.

Mais les conclusions déduites de l'ébauche grossière ([1]) se trouvent définitivement confirmées, à savoir :

a. qu'un oxhydrile OH est bien fixé sur le carbone central triphénylméthanique dont la nature est, sans ambiguïté aucune, *tétraédrique*, car la moyenne des trois angles entre la liaison OH et les trois liaisons Ce—C_1^I, Ce—C_1^{II}, Cc—C_1^{III}, est de 108°,7. Les déductions de Gomberg ([3]), fixant les deux oxhydriles OH sur le même carbone C_4 du phényle III, pour expliquer la couleur orange de ce composé, sont donc *définitivement infirmées;*

b. que les phényles sont bien en ailettes autour de la liaison carbinol Ce—OH, chacun d'eux étant presque parallèle à l'une des faces de la maille élémentaire;

c. que la distance Br—Br des deux atomes de brome de deux molécules symétriques par rapport au centre de symétrie à $z = 1/2$, est de 3,598 Å [3,6 Å dans l'ébauche ([1])].

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) C. STORA, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1355.
Les axes *a* et *b* ont été intervertis dans cette publication : $a = 22,14$ Å, et $b = 8,635$ Å.

([2]) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, C. F. mémo. 59-4-37, Oak-Ridge National Laboratory.

([3]) M. GOMBERG et N. E. VAN STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, p. 1577.

(*Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure d'un chlorotellurite acide de fer (rodalquilarite).* Note (*) de MM. **Yves Dusausoy** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de ce composé naturel a été déterminée à partir de sections de la fonction de Patterson (u, v, w_0) qui ont permis de localiser les atomes lourds. La position de ces atomes a été affinée par la méthode des moindres carrés appliquée à 633 réflexions obtenues à l'aide d'une chambre de précession. Les sections de la densité électronique parallèles à xOy ont permis de localiser les autres atomes. La structure est composée de chaînes d'octaèdres d'oxygène coordonnées au fer, allongées suivant l'axe $\vec{b}$ et fortement liées entre elles, dans la direction de l'axe c, par des pyramides TeO_3. Ces plans denses, entre lesquels se trouvent les ions chlore, sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène.

La rodalquilarite est un chlorotellurite acide de fer anhydre, découvert (²) dans les gisements aurifères de Rodalquilar (Espagne). La détermination de la structure a permis de préciser sa composition que les analyses chimiques, thermopondérales et thermiques différentielles n'avaient pu déterminer exactement. La formule proposée à partir de l'étude structurale est : $H_3^+Fe_2^{3+}[TeO_3^{--}]_4Cl^-$. Le cristal ayant servi à cette étude est une lamelle de clivage très fine de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Le cristal appartient à la classe holoèdre du système triclinique avec les caractéristiques suivantes :

$a = 8{,}89 \pm 0{,}02$ Å, $b = 5{,}08 \pm 0{,}02$ Å, $c = 6{,}63 \pm 0{,}03$ Å, $v = 275{,}9$ Å³;

$\alpha = 103°10'$, $\beta = 107°05'$, $\gamma = 77°52'$, $Z = 1$.

L'enregistrement des taches de diffraction a été réalisé sur une chambre de précession munie d'un dispositif d'intégration, avec le rayonnement K_α du molybdène. Le cristal a été orienté de telle façon que son plan de clivage soit sensiblement parallèle au plan du film. De ce fait les corrections d'absorption ont pu être négligées. Les strates réciproques d'indices $(h'k'0)$ à $(h'k'11)$ ont été enregistrées. Un changement de repère a permis

TABLEAU I.

Tableau des coordonnées atomiques.

	x/a	y/b	z/c
Te_1	0,1698	0,3384	0,3342
Te_2	0,3129	0,8801	0,8408
Fe	0,4424	0,7227	0,3548
O_1	0,1175	0,0940	0,0683
O_2	0,3471	0,1143	0,4667
O_3	0,1967	0,5985	0,8144
O_4	0,2607	0,5457	0,2060
O_5	0,5270	0,1936	0,9059
O_6	0,4110	0,6525	0,6352
Cl	0,0000	0,0000	0,5000

de donner aux indices $(h'k'l')$ les valeurs (hkl) correspondant au réseau réciproque du réseau direct dont les paramètres sont définis ci-dessus. Les intensités des taches de diffraction intégrées ont été mesurées par la méthode des films multiples. La strate d'indice $(h'ol')$ a permis de déterminer approximativement les valeurs des coefficients de normalisation entre strates. L'ensemble des réflexions a été mis à une échelle relative puis corrigé du facteur de Lorentz-polarisation.

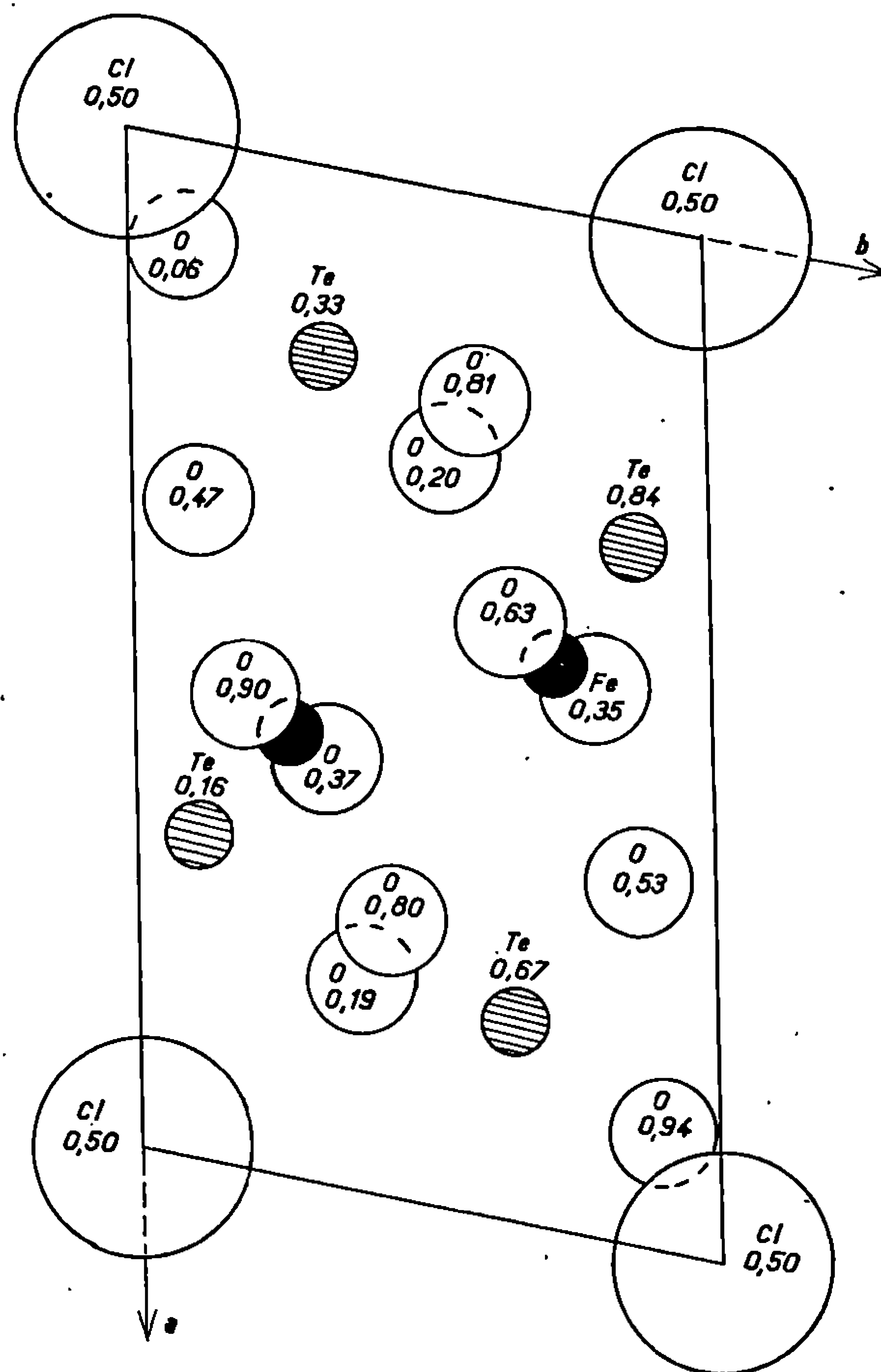


Fig. 1. — Projection de la structure sur le plan xOy.

Résolution de la structure. — Les coordonnées des atomes de tellure ont été obtenues, d'une part en déconvoluant les sections de la fonction de Patterson à l'aide de la fonction minimale de Buerger, d'autre part en comparant la fonction de Patterson avec des diagrammes de Patterson théoriques [1]. Les coordonnées de ces atomes ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés. Le facteur résiduel s'est abaissé à 0,29. Les sections de la densité électronique ont alors été calculées

parallèlement au plan xOy et leur examen a permis de localiser les autres atomes : fer, chlore, oxygène. L'affinement des positions atomiques, avec facteur d'agitation thermique isotrope et individuel, portant sur 633 réflexions du réseau réciproque a conduit à un facteur résiduel R = 0,092. Des sections de la densité électronique « différence » ont montré qu'aucun pic ne subsiste.

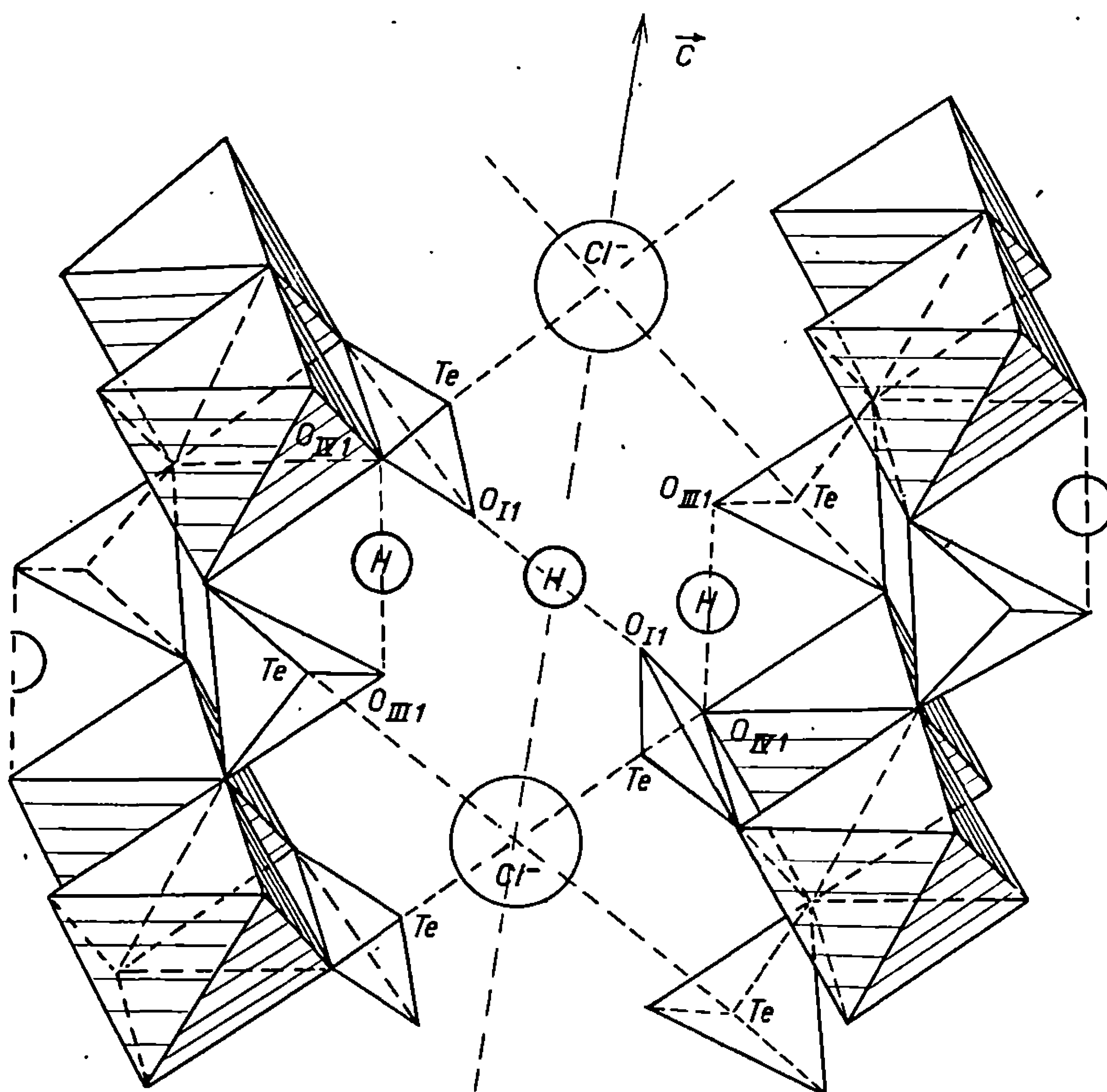


Fig. 2. — Arrangement atomique des chaînes d'octaèdres du fer, des pyramides [TeO_3] et liaisons entre ces chaînes.

La structure déterminée aux rayons X met en évidence un motif constitué de 10 atomes. Six atomes d'oxygène, deux atomes de tellure et l'atome de fer sont en positions générales, l'atome de chlore se trouve sur un centre de symétrie. Les valeurs des paramètres atomiques figurent dans le tableau I.

Description de la structure. — Les atomes de fer se trouvent aux centres d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Chaque octaèdre est relié à deux octaèdres du même type par une arête commune, formant ainsi des chaînes allongées suivant l'axe $\vec{b}$. Chaque atome de tellure se trouve au sommet d'une pyramide triangulaire aplatie dont la base est formée par trois oxygènes. Il existe deux types de pyramides, l'un $Te_{II}O_3$ lie très fortement entre elles les chaînes

d'octaèdres de fer suivant l'axe $\vec{c}$ car deux de ses oxygènes appartiennent à deux chaînes superposées suivant cet axe. Cette cohésion entre chaînes est renforcée dans cette direction par une liaison hydrogène entre deux oxygènes dont l'un est le troisième de la pyramide $Te_{II}O_3$. L'ensemble constitué par les chaînes d'octaèdres et les pyramides triangulaires de type ($Te_{II}O_3$) forme des plans à liaisons fortes parallèles au plan $\vec{b}.\vec{c}$. Ces plans sont très écartés suivant l'axe $\vec{a}$ et les ions chlore viennent se placer entre ceux-ci. La cohésion du cristal suivant l'axe a est assurée par des liaisons faibles Te-Cl-Te et par des liaisons « hydrogène » provenant de la proximité de deux atomes d'oxygène appartenant à deux pyramides du type (Te_IO_3). Cet arrangement atomique explique bien l'existence d'un bon clivage (100).

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) R. Rérat et C. Rérat, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 84, 1961, p. 388-391.

(2) J. Sierra de Lopez, G. Leal, Y. Laurent, R. Pierrot, J. Protas et Y. Dusausoy, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968 (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences,*
94, *avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

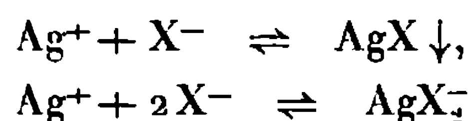
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Stabilité de quelques complexes de l'argent dans le nitrométhane.* Note (*) de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Jean-Claude Bardin**, présentée par M. Georges Champetier.

Avec les anions X^- tels que Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CH_3CO_2 et CN^-, le cation Ag^+ forme des complexes du type AgX_2 et des composés insolubles du type $AgX\downarrow$; on obtient en outre avec Br^- et I^- d'autres espèces insolubles. Les anions BrO_3 et $(C_6H_5)_4B^-$ ne forment avec Ag^+ que les espèces $AgBrO_3\downarrow$ et $Ag(C_6H_5)_4B\downarrow$. Les constantes de stabilité correspondantes ont été déterminées par potentiométrie.

Dans le nitrométhane ($\varepsilon = 38,5$ à 20°C) beaucoup de sels d'ammonium quaternaire se comportent comme des électrolytes forts, alors que la plupart des sels minéraux sont associés, même aux faibles concentrations ([2]). Il est connu [([1]), ([2])] que les ions y sont peu solvatés : les anions parce que le nitrométhane ne possède pas d'atome d'hydrogène suffisamment électropositif; les cations car la partie électronégative du dipôle est répartie entre plusieurs atomes.

On peut donc prévoir que les sels minéraux, peu solubles dans d'autres solvants, seront encore plus insolubles dans le nitrométhane. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé quelques constantes de dissociation des complexes du cation Ag^+ dans ce solvant, par potentiométrie à courant nul, en utilisant une électrode d'argent. La voltampérométrie et la voltammétrie cyclique à une électrode d'argent ont confirmé les résultats obtenus.

La majorité des anions X^- étudiés forment un complexe AgX_2^- et un précipité $AgX\downarrow$ selon



$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX\downarrow,$$
$$Ag^+ + 2X^- \rightleftharpoons AgX_2^-$$

En supposant que les réactifs employés ne sont pas associés (sels d'ammonium quaternaire), et en confondant activité et concentration, nous avons déterminé les constantes de ces équilibres dans un milieu de force ionique 0,1 M (tableau I) :

$$s = |Ag^+|.|X^-|, \qquad K_2 = \frac{|Ag^+|.|X^-|^2}{|AgX_2|},$$
$$ps = -\log S, \qquad pK_2 = -\log K_2.$$

Les ions CN^- forment des complexes très stables, au point que l'électrode d'argent réduit le solvant en présence de cyanure. Les anions bromure et iodure forment, en outre, des espèces insolubles intermédiaires de formule supposée : $Ag_2Br_3R\downarrow|$, $Ag_2I_3R\downarrow|$, $Ag_5I_6R\downarrow|$, R désignant le cation ammonium quaternaire.

Les anions BrO_3^- et $(C_6H_5)_4B^-$ ne forment pas de complexe AgX_2^-, mais exclusivement les composés insolubles $AgBrO_3\downarrow$ et $AgB(C_6H_5)_4\downarrow$

$AgBrO_3\downarrow$	$ps = 11,1 \pm 0,2$.
$AgB(C_6H_5)_4\downarrow$	$ps = 13,5 \pm 0,2$;

Les constantes sont calculées à partir de l'expression du potentiel normal

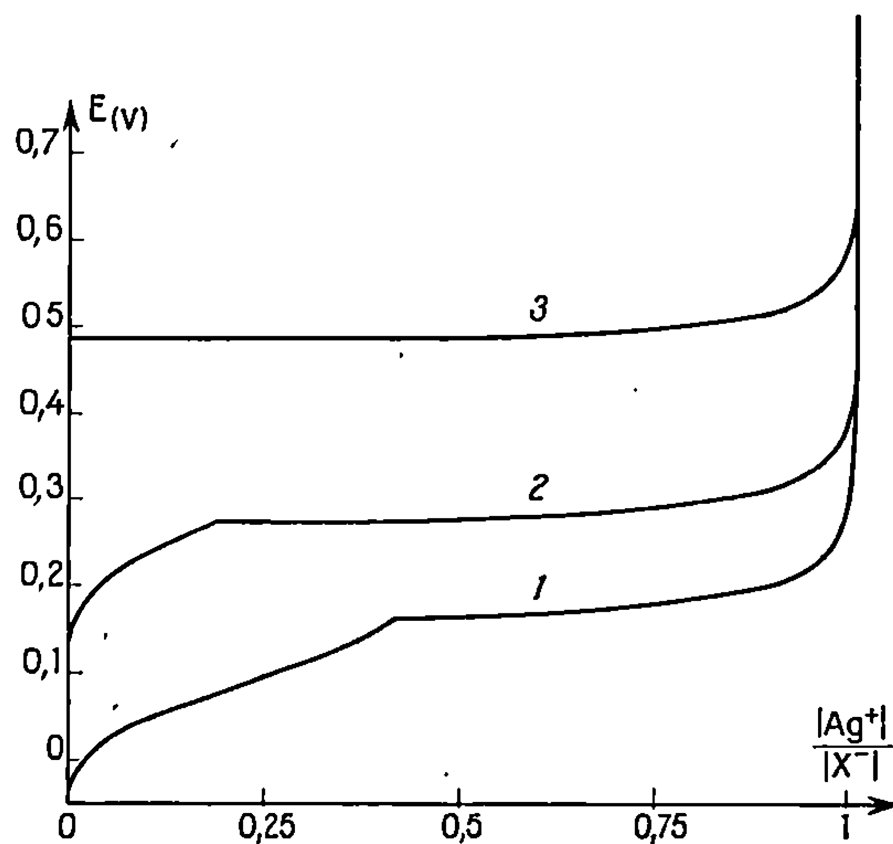


Fig. 1.

Courbes de titrage potentiométrique de solutions 10^{-2} M en X^- :
1, $(CH_3)_4NCl$; 2, $(C_2H_5)_4NSCN$; 3, $Na(C_6H_5)_4B$.

apparent des systèmes oxydoréducteurs $Ag^I/Ag\downarrow$, selon le principe suivant appliqué au cas des ions chlorure :

TABLEAU I.

Anion.	*ps*.	*pK*$_2$.
Cl^-	$19,2 \pm 0,2$	$19,5 \pm 0,2$
Br^-	$19,7 \pm 0,5$	$19,7 \pm 0,2$
I^-	$20,5 \pm 0,5$	$22,0 \pm 0,2$
SCN^-	$16,9 \pm 0,2$	$16,4 \pm 0,2$
CH_3CO_2	$15,0 \pm 0,2$	$15,0 \pm 0,2$
CN^-	>24	>34

Le potentiel pris par l'électrode indicatrice, d'après l'équilibre électrochimique :



$$Ag\downarrow + 2Cl^- - e \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

est

$$E = E'_0 + 0{,}058 \log \frac{|AgCl_2^-|}{|Cl^-|^2} \quad \text{à } 20^\circ C,$$

avec $E'_0 = E_0 - 0{,}058\, pK_2$; E_0 étant le potentiel normal du système $Ag\downarrow/Ag^+$, défini par $E = E_0 + 0{,}058 \log |Ag^+|$ à 20°C. D'où

$$pK_2 = \frac{E_0 - E'_0}{0{,}058}.$$

De même, pour l'équilibre $Ag\downarrow + Cl^- - e \rightleftharpoons AgCl\downarrow$:

$$E = E''_0 - 0{,}058 \log |Cl^-| \quad \text{à } 20^\circ C.$$

D'où

$$E''_0 = E_0 - 0{,}058\, ps \quad \text{et} \quad ps = \frac{E_0 - E''_0}{0{,}058}.$$

Les potentiels normaux apparents E'_0 et E''_0 sont aisément calculables d'après les courbes de titrage potentiométrique; cependant, le potentiel

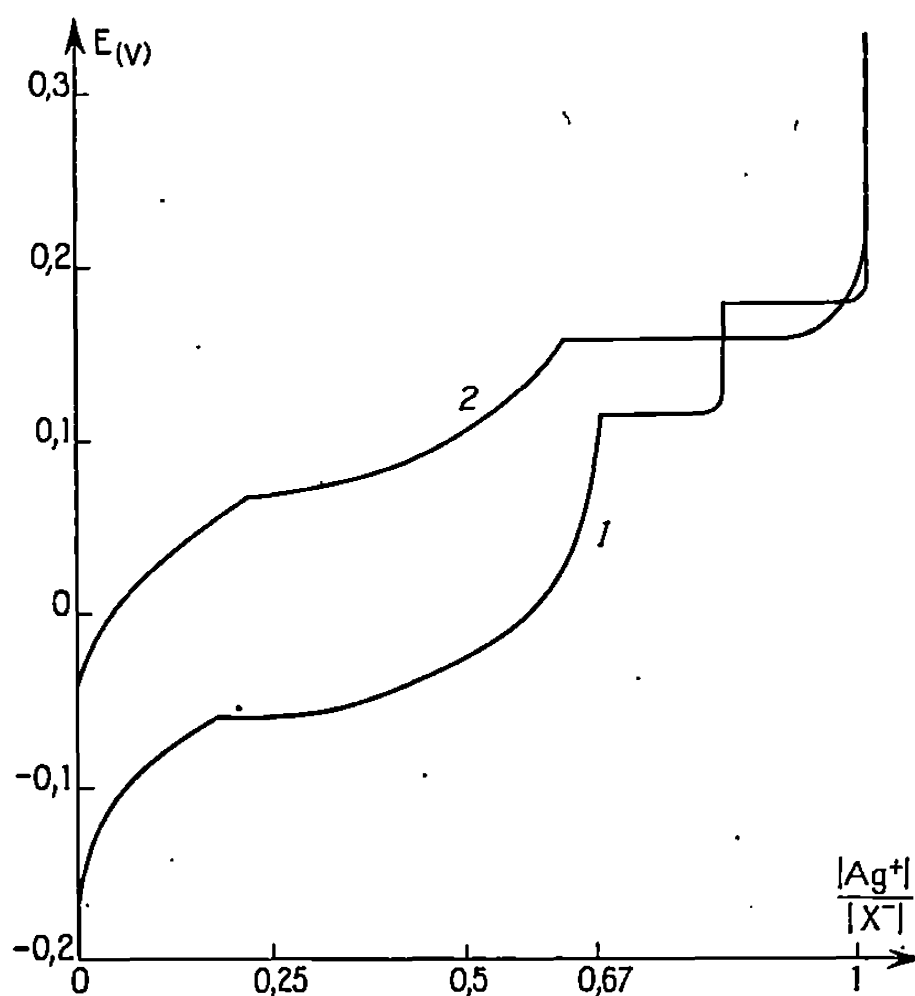


Fig. 2.
Courbes de titrage potentiométrique de solutions 10^{-2} M en X^-.
1, $(C_4H_9)_4NI$; 2, $(C_4H_9)_4NBr$.

normal E_0, qui intervient dans le calcul, n'a pas pu être déterminé avec certitude.

En effet, si la loi de Nernst est suivie lorsque la concentration de $AgClO_4$ est comprise entre 10^{-5} M et 10^{-2} M, elle ne l'est plus au-delà de 10^{-2} M. La pente de la courbe $E = f(\log |Ag^+|)$ croît brusquement à partir de cette valeur et tend vers une grandeur double de la pente

théorique obtenue pour $C < 10^{-2}$ M. Cela pourrait être expliqué par la présence d'une impureté présente en concentration $> 10^{-2}$ M et possédant des propriétés complexantes vis-à-vis du cation Ag^+. Ce phénomène n'est pas affecté par la présence en solution des espèces ClO_4^-, H^+, H_2O.

La connaissance du potentiel normal E_0 étant indispensable, nous avons choisi arbitrairement la valeur obtenue en extrapolant, pour $|Ag^+| = 1$ M, la droite de Nernst obtenue dans le domaine de concentration $10^{-5}\,M < C < 10^{-2}\,M$ de $AgClO_4$, soit $E_0 = 1{,}140$ V par rapport à l'électrode de comparaison Ag↓/AgCl↓ ([3]).

La voltampérométrie met en évidence la lenteur du système électrochimique Ag^+/Ag↓. La courbe intensité-potentiel à une électrode d'argent d'une solution de $AgClO_4$ présente un point d'inflexion au voisinage de l'axe des potentiels; la pente à courant nul de la courbe est néanmoins importante et le potentiel d'équilibre est bien défini.

Une étude est en cours, visant à déterminer l'action complexante de particules non chargées du type amine :



$$Ag^+ + nY \rightleftharpoons AgY_n^+, \quad \text{avec} \quad K_n = \frac{|Ag^+||Y|^n}{|AgY_n^+|}.$$

Le solvant, l'électrode de référence sont préparés selon une méthode déjà décrite ([3]); l'électrolyte indifférent est le perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

([1]) A. J. Parker, *Quart. Rev.* (London), 16, 1962, p. 163.
([2]) G. P. Wright, D. M. Murray-Rust et Sir H. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 199.
([3]) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1966, p. 302.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des halogénures basiques de titane IV.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Gérard Ferey**, présentée par M. Paul Pascal.

Les produits d'hydrolyse des halogénures neutres de titane ont été examinés aux rayons X et leur composition chimique a été déterminée par la méthode des restes, suivant les procédés analytiques précédemment indiqués ([1]).

Le chlorure de titane commercial, refroidi vers — 10°, a été versé dans des quantités variables d'eau à 0°C ou de solutions chlorhydriques à température ambiante. Il s'hydrolyse instantanément avec perte d'acide en donnant un solide jaune volumineux ([2]) qui se dissout d'autant plus lentement que la concentration de la solution croît. Imprégné d'une liqueur mère en constante évolution, ce composé ne se prête pas à l'application de la méthode des restes. Par ailleurs, il se volatilise trop rapidement pour être examiné aux rayons X.

Les solutions obtenues au bout de quelques heures, titrant de 2,76 à 4,37 atomes-grammes (at-g) de titane pour 1000 g étaient toujours basiques, le rapport 4 Cl/Ti variant respectivement de 0,90 à 0,70.

En vase fermé, les liqueurs contenant plus de 3,85 at-g de titane se troublent au bout de 24 h et laissent déposer lentement un précipité jaunâtre présentant un diagramme de rayons X caractéristique, et d'autant mieux cristallisé qu'il se forme en milieu plus concentré.

La durée d'établissement de l'équilibre a varié de 5 jours à 6 mois selon que les solutions initiales titraient respectivement de 4,37 à 3,85 at-g de titane et de 12,25 à 11,8 at-g de chlore.

Les points représentatifs des résultats analytiques s'alignent alors sur les droites de restes reproduites sur la figure 1. Leur point de concours a pour coordonnées, en atomes-grammes pour 1000 g, Ti = 6,54, Cl = 13,1 d'où l'on déduit $H_2O = 6{,}54$, en très bon accord avec les valeurs théoriques 6,54, 13,09 et 6,54, correspondant à la formule $TiCl_4$, TiO_2, $2\,H_2O$ ou $Ti(OH)_2Cl_2$ [([3]), ([4])].

Les solutions titrant moins de 3,85 at-g de titane ne cristallisent plus spontanément. Elles donnent, par contre, de très beaux macrocristaux par évaporation à l'air à 25°C, ou sous vide, ainsi que par refroidissement de la solution initiale concentrée à 50° jusqu'à perte de 36 % de son poids. Les droites de restes 1, 3 et 4, obtenues respectivement à partir de ces préparations, sont reproduites sur la figure 2 ainsi que la droite 2 concernant l'évaporation à l'air d'une solution des cristaux dans l'acide chlorhydrique concentré. Leur point de concours a pour coordonnées Ti = 5,60, Cl = 6,17 d'où l'on déduit $H_2O = 21{,}26$. Par ailleurs, les moyennes des valeurs déduites de l'analyse des macrocristaux fournis par la dernière prépa-

ration, séchés sur papiers filtres, coïncident exactement avec les résultats trouvés par la méthode des restes.

Ces données nous ont conduits ([5]) à attribuer au chlorure la formule $8\,TiCl_4$, $21\,TiO_2$, $110\,H_2O$ pour laquelle les valeurs théoriques sont égales à 5,60, 6,18 et 21,25. Cette formule est différente de celle de la monochlorhydrine $Ti(OH)_3Cl$, $2\,H_2O$ proposée par Auger ([6]) et aussi de celle qui correspondrait au bromure $TiBr_4$, $3\,TiO_2$, $12\,H_2O$ précédemment trouvé ([1]) et dont les points représentatifs se placent respectivement en M et N.

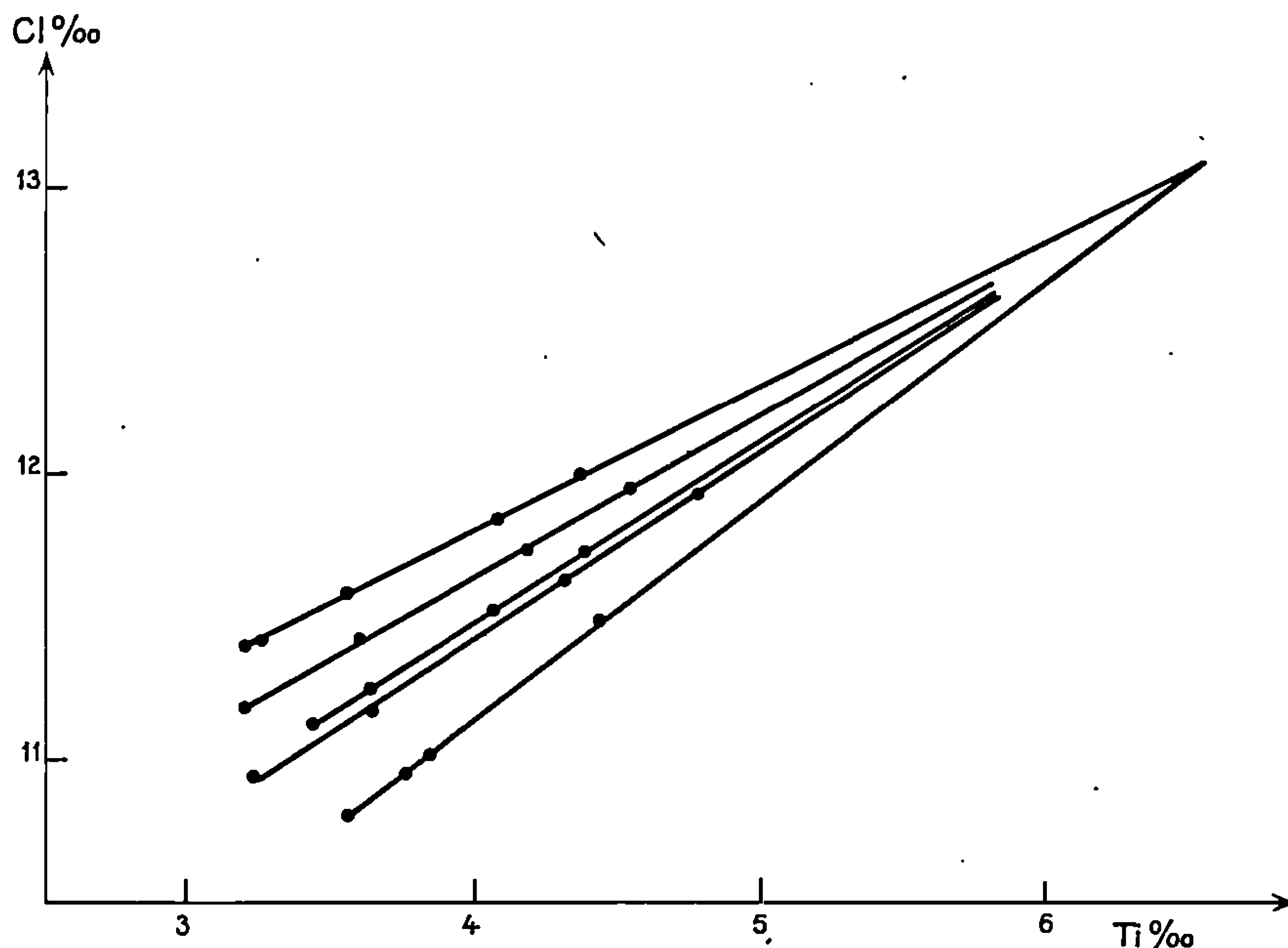


Fig. 1.

Par contre, nous avons pu mettre en évidence l'*iodure* correspondant à ce bromure. L'iodure neutre de titane a été préparé par synthèse directe à 130°. Il a été dissous dans son poids d'eau. La liqueur, d'un brun noir, évaporée à sec sur soude donne des microcristaux rouge sombre, mélangés d'iode, qui ont été lavés, sans détérioration sensible aux rayons X, à l'aide de tétrachlorure de carbone jusqu'à ce que celui-ci reste incolore.

La composition chimique des résidus obtenus successivement au cours du lavage a été déterminée; en portant en ordonnées les teneurs en iode en fonction des titres en titane, on obtient une droite passant par les points représentatifs des coordonnées de l'iode et du sel lavé. Les valeurs trouvées pour le composé pur : Ti = 3,95, Cl = 3,95 ont permis d'établir la formule TiI_4, $3\,TiO_2$, $12\,H_2O$.

Les halogénures basiques de titane se conservent dans leurs liqueurs mères. Les pH de celles-ci sont toujours négatifs. La concentration en chlore des solutions conditionne la nature des chlorures; en effet, pour des

teneurs en titane du même ordre de grandeur, le rapport 4 Cl/Ti relatif aux solutions mères du sel le moins basique est compris entre 0,75 et 0,90, alors qu'il varie entre 0,35 et 0,49 pour le plus basique. Le bromure se forme en milieu plus dilué et plus riche en halogène, le rapport 4 Br/Ti étant voisin de 1.

Les quatre sels basiques, solubles dans l'eau, détériorés par l'alcool et l'éther, résistent à l'action du tétrachlorure de carbone.

Par exposition à l'air, le chlorure $TiCl_4$, TiO_2, $2 H_2O$ devient déliquescent et se transforme en $8 TiCl_4$, $21 TiO_2$, $110 H_2O$ qui ne perd ensuite que 1,5 % de son poids par mois; le bromure $TiBr_4$, $3 TiO_2$, $12 H_2O$, après

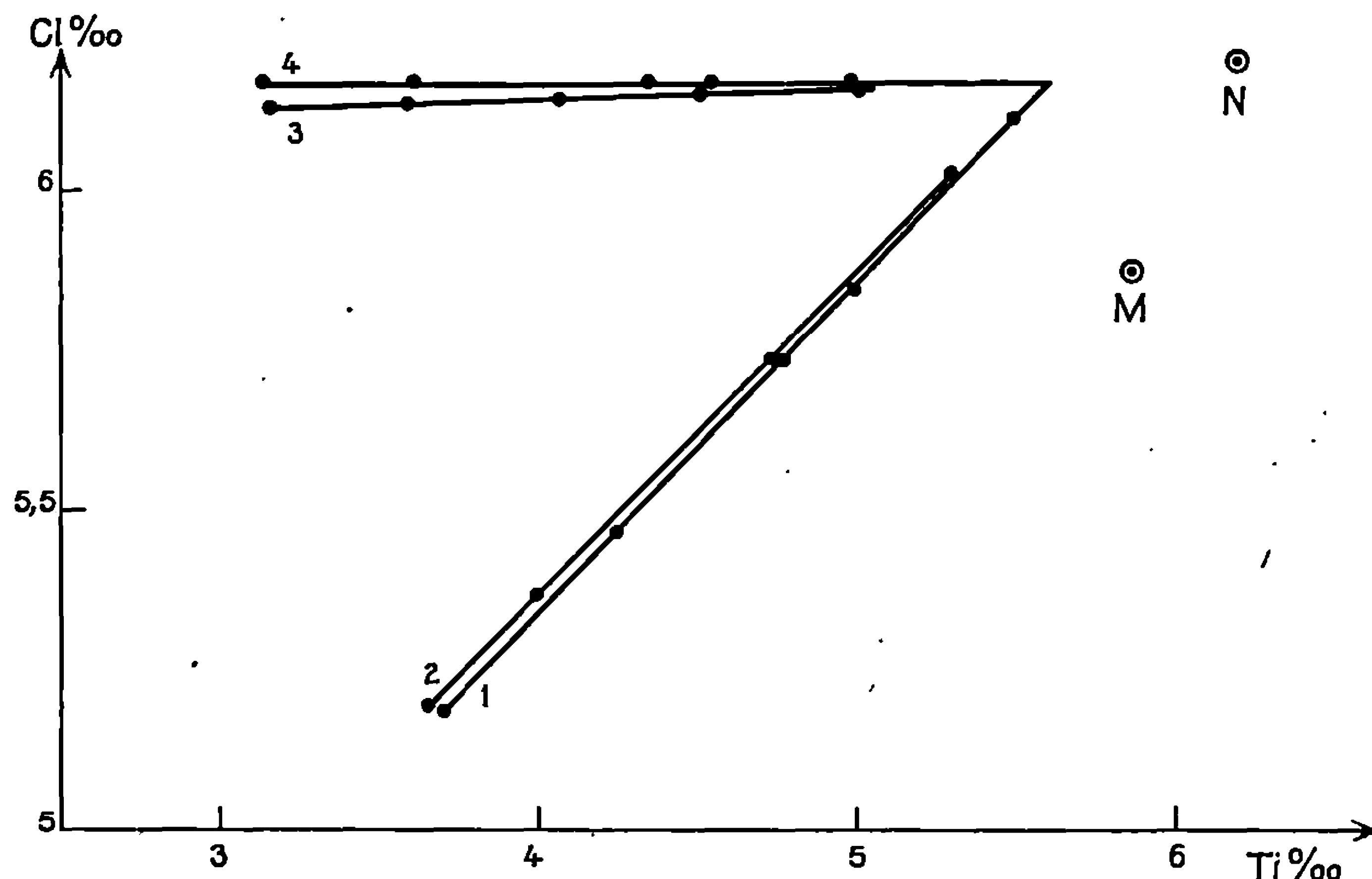


Fig. 2.

avoir subi en un jour la même diminution de poids, se stabilise ensuite; l'iodure a tendance à libérer très lentement de l'iode.

La comparaison des radiogrammes de l'iodure et du bromure montre l'isotypie des deux composés.

Les distances réticulaires des sels mis en évidence et les intensités correspondantes sont les suivantes :

$TiCl_4$, TiO_2, $2 H_2O$: 9,30 ff; 6,30 FF; 4,550 ff; 4,291 fff; 4,094 ff; 3,890 ff; 3,519 FF; 3,256 ff; 2,730 f; 2,710 f; 2,688 fff; 2,568 ffff; 2,518 ff; 2,471 fff; 2,434 fff; 2,275 ffff; 2,216 ff; 2,139 f; 2,031 f; 1,956 fff; 1,913 ff; 1,827 m; 1,758 f; 1,724 ffff; 1,710 ffff; 1,674 ffff; 1,642 fff; 1,629 fff; 1,560 ff; 1,510 ffff; 1,498 ffff; 1,473 f; 1,461 fff; 1,444 fff; 1,427 fff; 1,360 f; 1,351 fff; 1,332 ff; 1,324 fff; 1,272 ff.

$8 TiCl_4$, $21 TiO_2$, $110 H_2O$: 11,29 FF; 9,82 F; 9,45 f; 9,04 ff; 8,56 m; 6,88 ffff; 6,67 fff; 5,861 ffff; 5,675 fff; 5,541 fff; 5,378 fff; 5,207 fff; 5,076 f; 5,014 ffff; 4,928 ff; 4,696 fff; 4,537 ff; 4,462 fff; 4,239 m; 4,060 ff; 3,926 f; 3,834 ff; 3,813 ff; 3,780 f; 3,738 m; 3,583 fff; 3,556 ff; 3,519 ffff; 3,465 fff; 3,446 ff; 3,434 fff; 3,387 fff; 3,318 F; 3,142 f; 3,074 ff; 3,029 ffff; 2,935 ff; 2,841 ffff; 2,828 fff; 2,794 ff; 2,742 fff; 2,690 ffff; 2,626 ff; 2,540 f; 2,507 ff; 2,462 ff; 2,411 fff; 2,390 ff; 2,372 ff; 2,330 ff; 2,284 ff; 2,265 ff; 2,216 ffff; 2,195 fff; 2,075 ffff; 2,060 ff; 2,043 f; 2,009 m; 1,985 fff; 1,955 ffff; 1,947 ffff; 1,929 ff; 1,893 ff; 1,887 ff; 1,871 ffff; 1,862 ffff; 1,850 fff; 1,836 ffff; 1,807 ffff; 1,795 ff; 1,776 fff;

1,761 fff; 1,745 ffff; 1,736 fff; 1,725 ffff; 1,685 ffff; 1,658 ff; 1,647 ff; 1,617 fff; 1,609 fff; 1,589 fff; 1,521 ffff; 1,508 ffff; 1,451 fff; 1,436 fff; 1,402 fff; 1,365 fff; 1,353 fff; 1,330 fff.

TiI_4, 3 TiO_2, 12 H_2O : 10,26 ff; 9,59 ffff; 8,69 fff; 5,270 m; 5,098 ff; 4,346 ff; 4,094 f; 3,955 F; 3,802 FF; 3,645 F; 3,576 f; 3,487 fff; 3,396 fff; 3,349 f; 3,268 fff; 3,175 ff; 3,094 ffff; 3,017 ff; 2,996 ff; 2,966 ff; 2,899 fff; 2,838 ff; 2,791 fff; 2,701 fff; 2,678 fff; 2,630 ff; 2,553 ffff; 2,532 ffff; 2,434 ff; 2,394 m; 2,351 ff; 2,313 m; 2,297 ffff; 2,234 fff; 2,228 fff; 2,199 fff; 2,177 fff; 2,137 ff; 2,092 ffff; 2,081 ffff; 2,053 ff; 2,044 ff; 1,993 fff; 1,973 fff; 1,950 ffff; 1,933 ffff; 1,910 ffff; 1,899 fff; 1,885 ff; 1,866 fff; 1,843 ff; 1,823 ff; 1,787 f; 1,754 f; 1,722 fff; 1,694 fff; 1,672 fff; 1,663 ffff; 1,633 fff; 1,617 ffff; 1,597 fff; 1,586 fff; 1,553 ffff; 1,539 fff; 1,509 ff; 1,495 fff; 1,471 fff; 1,451 ff; 1,432 fff; 1,414 fff; 1,396 fff; 1,364 ff; 1,333 ff; 1,307 fff; 1,296 fff.

Les caractéristiques relatives au composé $TiBr_4$, $3TiO_2$, 12 H_2O ont été antérieurement données ([1]).

Cette étude des halogénures basiques de titane indique jusqu'à présent des différences marquées de composition et de structure entre les chlorures d'une part, et les bromure et iodure d'autre part.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) L. Walter-Lévy, G. Ferey et S. H. Iqbal, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 700.

([2]) Ce composé aurait pour formule Ti (OH) Cl_3, d'après T. Kœnig et O. Pfordten, *Chem. Ber.*, 21, 1888, p. 1708.

([3]) Formules proposées par T. Kœnig et O. Pfordten ([2]), Lutschinsky, *Zhur. Obshchei. Kim.*, 10, 1940, p. 769.

([4]) P. Hagenmuller, A. Lecerf et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2009 ont retrouvé cette formule pour un composé obtenu par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxyde TiO_2 à 500°.

([5]) L. Walter-Lévy et G. Ferey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, fasc. 2, 1966, p. 482.

([6]) V. Auger, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1302.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par effet Mössbauer des constituants d'une limonite phosphoreuse provenant d'une minette lorraine.* Note (*) de MM. **Christian Janot**, **Martial Chabanel** et **Eugène Herzog**, transmise par M. Georges Chaudron.

Un échantillon de limonite a été étudié par effet Mössbauer. Le fer s'y trouve essentiellement sous forme de goethite, partiellement substituée par des ions Al^{3+}, mais aussi sous forme d'hématite et de phosphate ferreux neutre hydraté.

La nature de la liaison du phosphore dans les minerais lorrains n'a pu être déterminée par les méthodes habituelles. L'analyse aux rayons X ne détecte pas la présence d'apatite, ni de phosphate tricalcique. Ces derniers composés sont par ailleurs solubles dans l'acide chlorhydrique dilué ($n/2$ ou n 10), alors que le phosphate présent dans ces minerais ne s'y dissout pas. Une faible fraction qui peut se dissoudre est liée à la calcite.

Nous nous sommes proposé d'identifier la liaison du phosphore à l'aide de l'effet Mössbauer ([1]). L'avantage de cette technique est que les seuls atomes de fer sont « vus » si l'on emploie une source de ^{57}Co (diffusé dans une matrice d'acier inoxydable 310 et placé sur un générateur de mouvement à accélération constante). Jusqu'à présent, certains minéraux de fer ont été ainsi étudiés : goethite ([2]), hématite et pyrite ([3]), sidérose ([4]); il ne semble pas qu'il y ait eu d'étude sur des minerais complexes. Nous avons opéré sur échantillon ayant la composition pondérale suivante : Fe^{3+}, 48,4 %; Fe^{2+}, 1,80 %; Al_2O_3, 5,96 %; P, 0,70 %; SiO_2, 4,90 %; CaO, 1,76 %; H_2O, 10 %.

De l'étude des spectres Mössbauer, il ressort que le fer contenu dans la limonite se trouve sous trois formes chimiques distinctes :

1° α-FeO.OH. — Il est bien connu ([5]) que la limonite est constituée essentiellement de goethite.

La goethite cristallise dans le système orthorhombique; elle est antiferromagnétique (point de Néel : 118°C). De nombreux auteurs [([2]), ([6]), ([7])] l'ont étudiée par effet Mössbauer. Les valeurs de l'effet quadrupolaire 2ε et du déplacement isomérique δ ne varient pas d'un échantillon à l'autre, dans la limite des erreurs expérimentales :

$$2\varepsilon = 0,26 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad \delta = 0,45 \text{ mm/s}.$$

Certains exemplaires de goethite naturelle se comportent en effet Mössbauer de manière idéale : on obtient alors des raies fines correspondant à un seul champ interne. Ainsi, sur un échantillon naturel, nous avons obtenu un champ interne pratiquement homogène : H = 381 — 389 kOe en accord avec Van der Woude ([2]).

Cependant dans la plupart des cas le champ interne est plus faible et très inhomogène : de l'ordre de 280 — 340 kOe ([6]) à 330 — 375 kOe. C'est le cas pour une goethite microcristalline obtenue par oxydation de $Fe(OH)_2$ par H_2O_2 en milieu fortement basique (*fig.* 1). La cause de ces écarts n'est pas connue exactement mais comme elle ne provient pas d'impuretés, elle est liée à des défauts de structure ou à la taille des particules.

Pour la limonite (*fig.* 2) le champ interne est également très inhomogène; sa valeur moyenne, 290 kOe, est plus faible que dans les divers échantillons de goethite pure.

A 85°K, le champ interne de la limonite est 482 kOe contre 500 kOe pour tous les types de goethite pure. Cet écart est en faveur de l'hypothèse selon laquelle des ions trivalents sont en substitution du fer. Pour le vérifier,

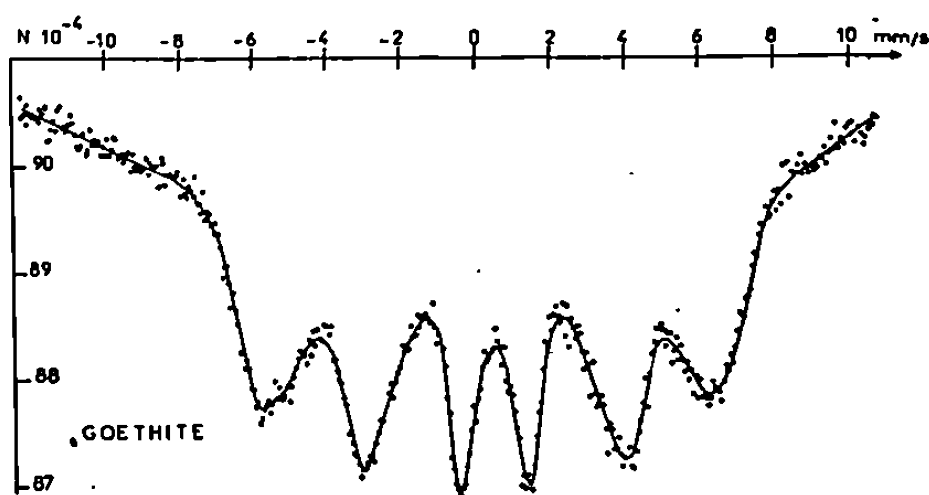


Fig. 1.

la limonite a été déshydratée à 400°C. Elle se transforme alors en $\alpha\, Fe_2O_3$ ([5]). Le champ interne (*fig.* 3) est légèrement inhomogène; les composantes faibles sont peu représentées et provoquent l'allure légèrement dissymétrique des pics; elles proviennent ou de particules de petite taille, ou de particules contenant de fortes teneurs en impuretés. La composante principale donne un champ égal à 494 kOe contre 518 kOe dans α-Fe_2O_3 pur. G. Shi-Rane et coll. ([8]) ont étudié le champ interne de $(Fe_{0,77}Al_{0,23})_2O_3$; ils obtiennent une diminution de 25 kOe du champ interne. Ceci est en accord qualitatif avec nos résultats.

Ainsi la limonite contient α-Fe O.OH avec de nombreuses imperfections et des ions Al^{3+} en substitution. Ceci confirme les résultats obtenus par les rayons X ([9]).

2° α-Fe_2O_3. — On note sur la figure 1 la présence de deux pics extérieurs; ces pics sont ceux de $\alpha\, Fe_2O_3$, hématite, qui se trouve donc en petites quantités associée à la limonite.

3° *Phosphate ferreux.* — Le spectre de la limonite comporte deux pics de hauteurs sensiblement égales qui n'apparaissent pas dans la goethite. Les positions de ces pics sont :

$$v = -0,1 \pm 0,1 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad v = 2,5 \pm 0,1 \text{ mm/s}.$$

Ceci correspond donc à

$$\delta = 1,2 \pm 0,1 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad 2\varepsilon = 2,6 \pm 0,2 \text{ mm/s}.$$

Ceci doit donc être attribué à un composé ferreux paramagnétique.

Étant donné la composition chimique du minerai, les seules possibilités sont le carbonate ferreux ou un phosphate ferreux. Le carbonate (sidérose) a été étudié par Hrynkiewicz et Kulgawczuk ([4]), ils obtiennent $2\varepsilon = 1,8$ mm/s; ceci exclut dont la sidérose. Pour le phosphate synthé-

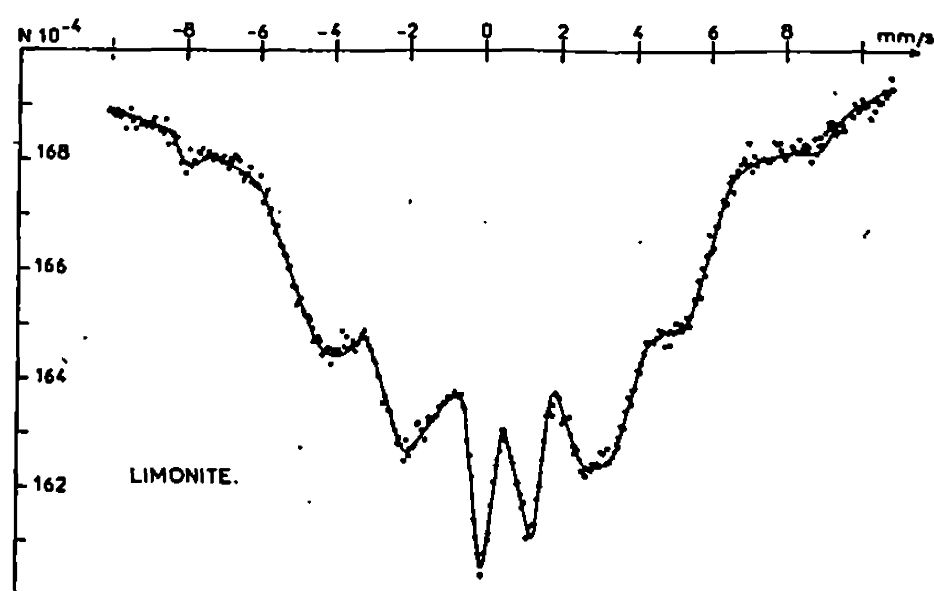


Fig. 2.

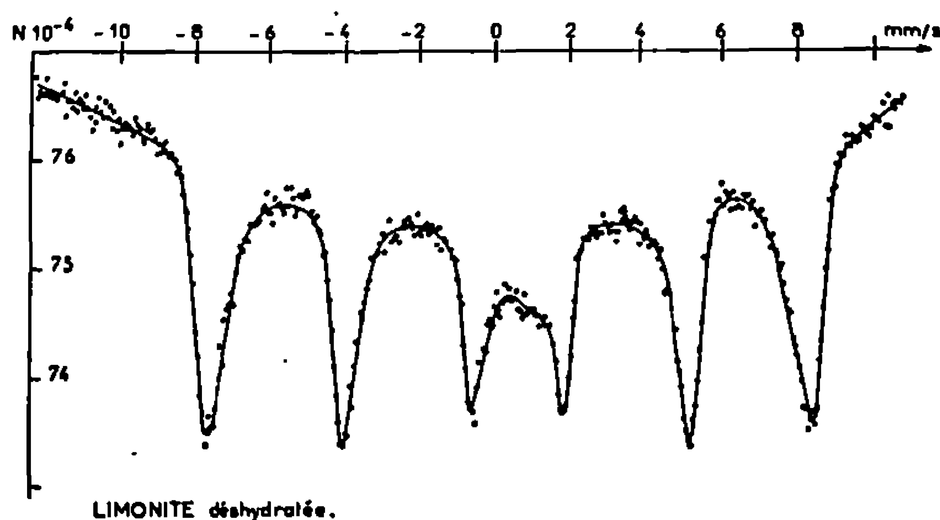


Fig. 3.

tique $Fe_3(PO_4)_2$, 8 H_2O, Kerler ([10]) donne $\delta = 1,3$ mm/s et $2\varepsilon = 2,86$ mm/s. Nous avons étudié la vivianite naturelle et obtenu des résultats en bon accord : $\delta = 1,32$ mm/s et $2\varepsilon = 2,84$ mm/s.

En ce qui concerne l'effet quadrupolaire et le déplacement isomérique, l'accord entre les valeurs trouvées dans le minerai (1,2 et 2,6 mm/s) et celles trouvées dans le phosphate pur (1,32 et 2,84 mm/s) n'est pas parfait; mais dans le minerai, le fer peut être remplacé par le manganèse ou le calcium, ce qui expliquerait les écarts.

Remarquons que le dosage de Fe^{2+} et du phosphore dans le minerai brut donne un rapport molaire $Fe^{2+}/P = 1,42$, légèrement inférieur à 1,5 [rapport stœchiométrique dans $Fe_3(PO_4)_2$] ce qui exclut la présence de phosphates ferreux basiques ou neutres anhydres.

L'étude de la limonite déshydratée à l'air à 400°C confirme la présence d'un phosphate ferreux neutre hydraté.

En effet, sur la figure 3 on constate la présence de deux pics peu intenses pour les vitesses $v = 0$ et $v = 0{,}95$ mm/s. La décomposition du spectre est assez délicate et imprécise; on obtient

$$\delta = 0{,}43 \pm 0{,}1 \text{ mm/s} \qquad \text{et} \qquad 2\varepsilon = 0{,}95 \pm 0{,}2 \text{ mm/s}.$$

Ces deux pics proviennent donc d'un produit ferrique paramagnétique. Ce produit résulte de la déshydratation et de l'oxydation à l'air du produit ferreux identifié précédemment. Ceci exclut encore la sidérose qui donnerait les oxydes magnétiquement ordonnés.

On pourrait penser que le phosphate ferreux se transforme dans ces conditions en phosphate ferrique; $FePO_4$ a été étudié par Kerler [10] qui trouve $\delta = 0{,}39$ mm/s et $2\varepsilon = 0{,}62$ mm/s. L'écart avec les valeurs correspondant au minerai rend cette hypothèse peu vraisemblable. C'est pourquoi la vivianite pure a été déshydratée dans les mêmes conditions que la limonite. Le produit obtenu a alors un spectre caractérisé par $\delta = 0{,}42 \pm 0{,}02$ mm/s et $2\varepsilon = 1{,}10 \pm 0{,}04$ mm/s. Il s'agit vraisemblablement d'un phosphate basique $2\,P_2O_5$, $3\,Fe_2O_3$, comme le suggère la stœchiométrie de la réaction d'oxydation. Ce produit a bien les mêmes caractéristiques que celles obtenues dans la limonite déshydratée.

L'ensemble de ces résultats montre que, dans la limonite, le phosphore est sous forme de phosphate ferreux, probablement une vivianite plus ou moins substituée.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect*, Academic Press, New-York, 1964.
(2) F. Van der Woude et A. J. Dekker, *Phys. Stat. Sol.*, 13, 1966, p. 181.
(3) V. I. Gol'danskii, B. G. Egizarov, V. M. Zaporozhets, Yu. M. Osthanevich et I. D. Chuprova, *V. S. E. S. Nauchn-Issled Inst. Geofiz. Metodov Razvedki*, 44, 1965, p. 202.
(4) A. Z. Hrynkiewicz et D. S. Kulgawczuk, *Proceedings of the Dubna Conference on the Mössbauer effect*, 1962 (Consultants Bureau Enterprises, New-York, 1963), p. 166.
(5) J. Benard, A. Michel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 30; *Bull. Soc. franç. Minér.*, Paris, 67, 1944, p. 373-381.
(6) A. Z. Hrynkiewicz, D. S. Kulkawczuk et K. Tormala, *Phys. Lett.*, 17, 1965, p. 93.
(7) M. J. Rossiter et A. E. M. Hodgson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 63.
(8) G. Shirane, D. E. Cox et S. L. Ruby, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1158.
(9) J.-C. Petit, L. Bäcker et E. Herzog, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4993.
(10) W. Kerler, *Z. Physik*, 167, 1962, p. 194.

(*Laboratoire de Physique du solide, E.N.S.M.I.M., Nancy, Meurthe-et-Moselle; Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, Nancy, Meurthe-et-Moselle* et *Centre de Recherches des Aciéries de Pompey, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation tantale-niobium et tantale-titane par distillation de leurs oxydes à l'aide du rayonnement solaire.* Note (*) de Mme **Marcelle Segui** et M. **Félix Trombe**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans diverses expériences antérieures [(1) à (4)], F. Trombe et M. Foëx ont mis en évidence la possibilité de volatiliser sélectivement des substances, même très réfractaires, à l'aide du rayonnement solaire, et de réaliser ainsi diverses séparations.

Nous nous sommes proposés, dans ce travail, de séparer, par volatilisation sélective de leurs oxydes, le tantale, le niobium et le titane souvent associés dans la nature.

Le dispositif utilisé, déjà décrit [(1), (4)], est constitué par une platine réfrigérée de cuivre doré, placée à l'intérieur d'une enceinte transparente contenant également un dispositif d'aspiration interne.

La concentration du rayonnement solaire (puissance : 2 kW), s'effectue sur la platine qui, en raison de son grand pouvoir réflecteur, et de sa réfrigération intense, reste sensiblement au voisinage de la température ambiante. Les substances, même très réfractaires, soumises au rayonnement solaire sur cette platine, sont fondues pratiquement en totalité, la couche de séparation entre le produit fondu et la platine froide étant extrêmement mince.

Les vapeurs émises par la surface chauffée sont captées par le dispositif d'aspiration interne qui est garni de filtres sans cendres.

La paroi de l'enceinte permettant de réaliser, sous la pression atmosphérique, une atmosphère conditionnée, est constituée par une enveloppe de plastique gonflée par une légère surpression de gaz, ou de mélange de gaz choisis.

Les échantillons traités sont préalablement fondus en pastilles de 1,5 g environ. Ils sont pesés avant et après l'essai. Les distillats sont récupérés par calcination des filtres.

Aucun document n'existant sur la volatilité des oxydes précédents, à très haute température, nous avons tout d'abord déterminé, à 2 500°C, leurs vitesses pratiques de distillation : V, perte de poids exprimée en milligrammes, par minute et par centimètre carré de surface chauffée.

On obtient pour V, dans l'air, et sous la pression atmosphérique, les valeurs approximatives suivantes :

	V.
Ta_2O_5	1
Nb_2O_5	>2,5
TiO_2	4

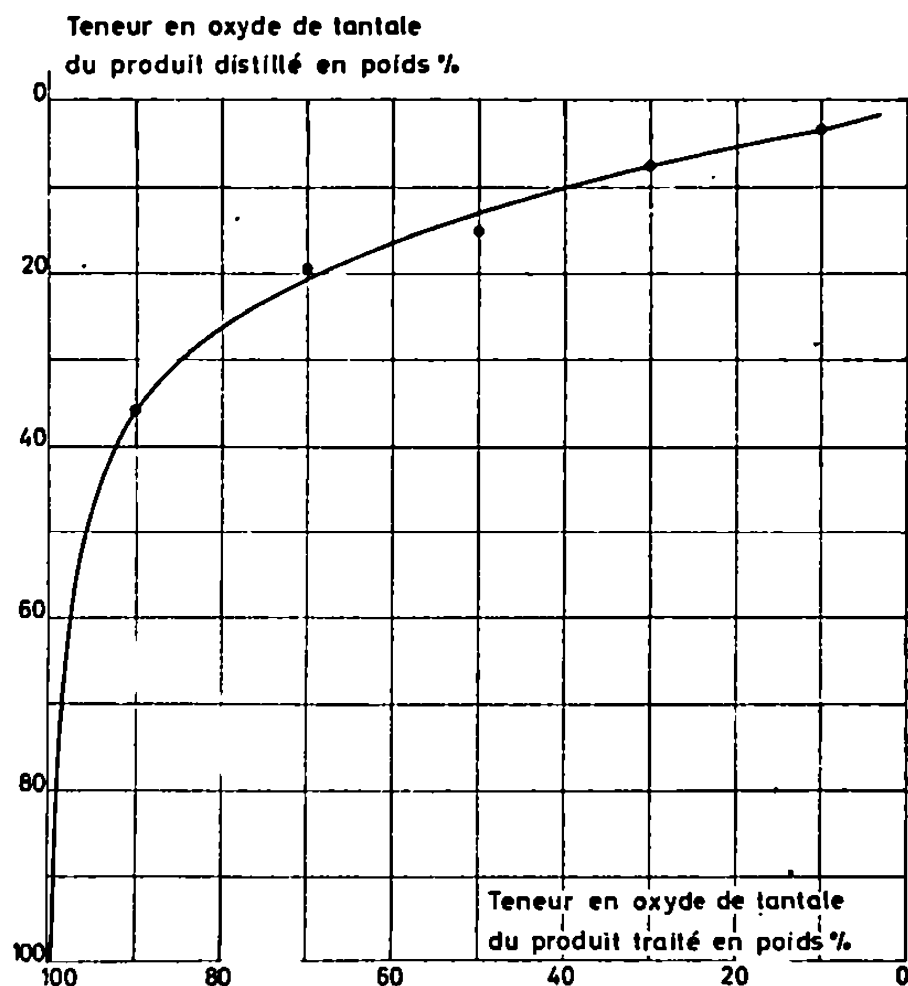


Fig. 1 *a*. — Séparation des oxydes de niobium et de tantale par distillation à 2 500°C.

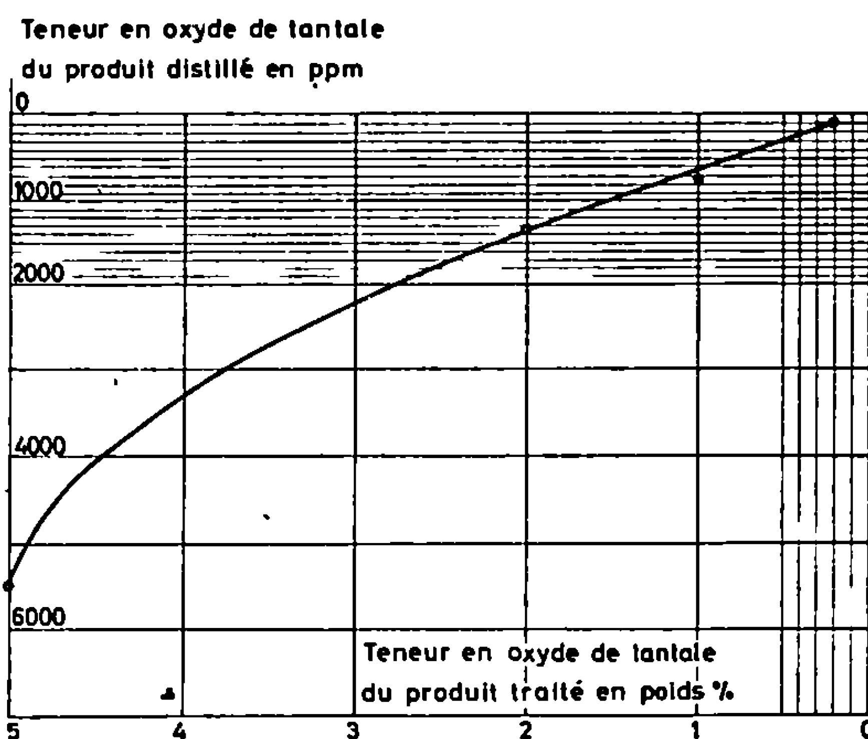


Fig. 1 *b*. — Séparation des oxydes de niobium et de tantale par distillation à 2 500°C.

D'après ces premières observations, nous avons tenté, d'une part la séparation tantale-niobium, d'autre part la séparation tantale-titane.

Quelques essais préliminaires nous ont montré que la séparation niobium-titane n'était pas réalisable.

Le temps de traitement des échantillons a varié de 1 h à plusieurs heures, de façon à obtenir dans chaque cas, un distillat représentant 10 % environ du produit traité.

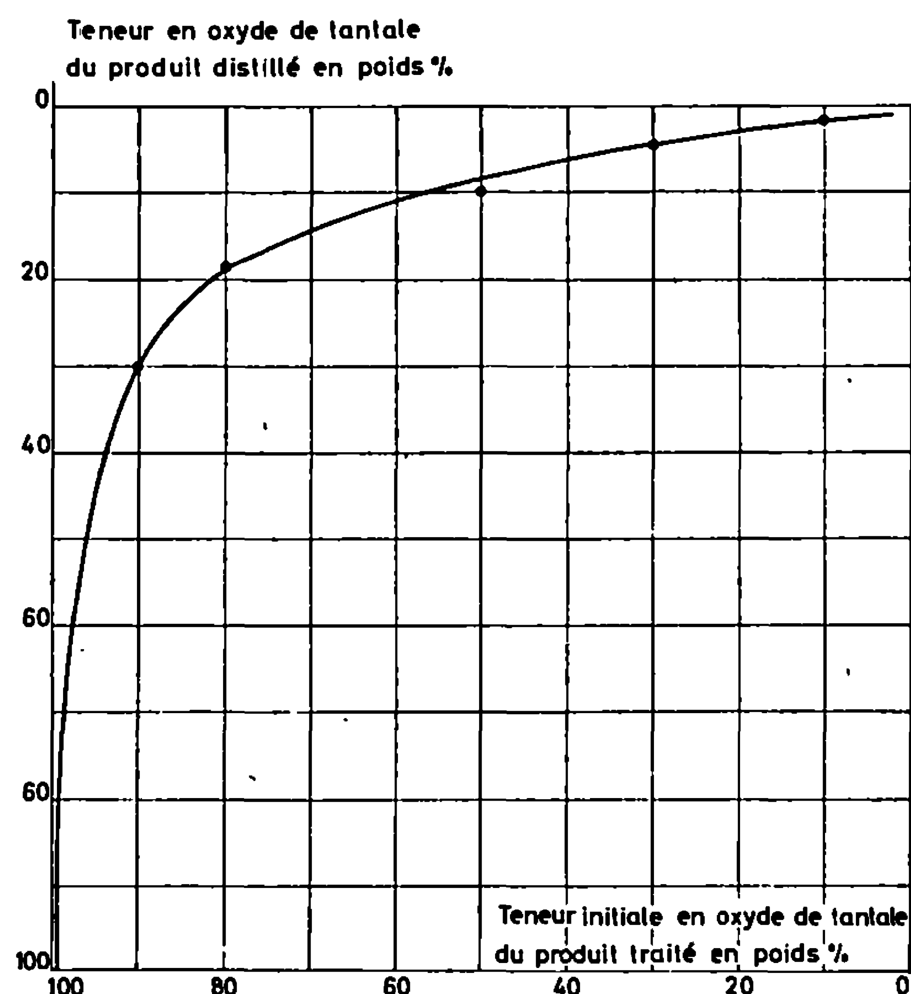


Fig. 2 *a*. — Séparation des oxydes de titane et de tantale par distillation à 2 500°C.

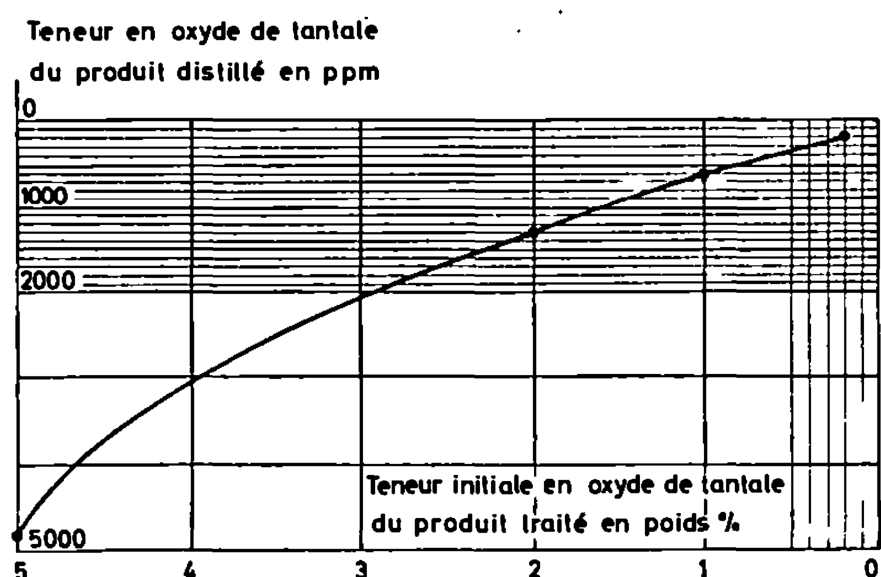


Fig. 2 *b*. — Séparation des oxydes de titane et de tantale par distillation à 2 500°C.

Déterminations analytiques sur les produits de la distillation. — Les premières déterminations ont été effectuées par spectrographie d'émission, dans un arc à courant continu de forte intensité (20 A). Pour les concentrations comprises entre 90 et 10 % de chaque oxyde, on a procédé par dilution dans une matrice de La_2O_3 (le lanthane servant d'étalon interne).

Entre 10 et 0,5 % d'oxyde de tantale, c'est l'élément en excès qui constitue l'étalon interne.

Au-dessous de 0,5 % de tantale, la spectrographie d'émission n'étant pas suffisamment sensible, nous avons dosé le tantale par fluorescence X. On a atteint par cette méthode une sensibilité de 100.10^{-6}. La raie Ta $L\alpha_1$

a été utilisée ($2\theta = 44^{\circ}40$, avec une anticathode de tungstène et un cristal de fluorure de lithium). En raison de la proximité de raies du niobium (K_{α_1} et K_{α_2} respectivement à $43^{\circ}56$ et $43^{\circ}79$) on a dû procéder à la discrimination d'impulsion, qui a permis d'éliminer ces raies du second ordre. (Facteur d'atténuation : 2^3; seuil : 0,85 V; fenêtre : 1,50 V.)

Séparation oxyde de tantale-oxyde de niobium. — Les figures 1 *a* et 1 *b* donnent la composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase fondue. On note que la faible volatilité de l'oxyde de tantale est favorable à l'obtention de distillats enrichis en oxyde de niobium.

La figure 1 *b* correspond à des mélanges traités pauvres en tantale ($<5\%$). La séparation est alors particulièrement intéressante. On atteint en effet un coefficient de séparation ([5]) de l'ordre de 20 à partir d'un mélange à 0,2 % d'oxyde de tantale.

Signalons que la purification de l'oxyde de niobium par ce procédé nous a permis de réaliser dans de bonnes conditions le dosage des traces d'oxyde de tantale : une difficulté résidant en effet dans l'obtention d'un oxyde de niobium de base, exempt d'oxyde de tantale, du moins dans le domaine de sensibilité de la méthode de fluorescence (100.10^{-6}). L'oxyde commercial utilisé (garanti à moins de 300.10^{-6}), contenait encore des proportions de Ta_2O_5 décelables. La distillation sous le rayonnement solaire, de cet oxyde commercial, nous a permis d'obtenir un oxyde de niobium pur utilisable pour nos mélanges étalons.

On obtient des résultats comparables en ce qui concerne la séparation oxyde de tantale-oxyde de titane (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

En conclusion, nous avons mis en évidence des différences de volatilité importante à 2 500°C, entre les oxydes de tantale d'une part, de niobium et de titane d'autre part. Nous avons exploité ces observations pour obtenir des séparations, ainsi qu'une purification de l'oxyde de niobium.

En ce qui concerne la séparation de ces oxydes, elle reste laborieuse, et ne peut concurrencer en particulier, les méthodes récentes d'extraction par solvants organiques qui sont plus efficaces ([6]). Les résultats que nous observons sont comparables à ceux obtenus industriellement par distillation des dérivés chlorés.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1419.
([2]) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1447.
([3]) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1516.
([4]) F. TROMBE et M. FOËX, *Colloq. Int. C. N. R. S.*, Bordeaux, septembre 1964.
([5]) On appelle coefficient de séparation, dans le cas par exemple de la distillation Nb_2O_5-Ta_2O_5, le rapport Nb_2O_5/Ta_2O_5 en phase vapeur/Nb_2O_5/Ta_2O_5 dans la phase fondue.
([6]) O. M. PETRUKLIN et I. P. ALIMARIN, *Zavod. Lab.*, 32, n° 10, 1966, p. 1239-1242.

(*Laboratoire de l'Énergie solaire du C. N. R. S. Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la variété α des sulfures des terres rares.* Note (*) de MM. **Pierre Besançon**, **Claude Adolphe** et **Jean Flahaut**, transmise par M. Georges Chaudron.

La variété α des sulfures L_2S_3 des terres rares a été obtenue sous forme de monocristaux pour tous les éléments du lanthane au gadolinium. Elle se forme réversiblement à partir des variétés β et γ par chauffage prolongé à température peu élevée, de préférence en présence d'un fondant et d'un petit excès de soufre, qui accélèrent la transformation et conduisent à la formation de monocristaux. Sa structure est orthorhombique, de groupe spatial *Pnma*.

Les sulfures L_2S_3 des éléments légers des terres rares peuvent exister sous trois variétés cristallines, qui ont été désignées par les lettres α, β et γ lorsqu'elles ont été mises en évidence par Picon, Flahaut, Patrie et Guittard ([1]). Rappelons que, du cérium au gadolinium, ces trois variétés ont été initialement obtenues par dissociation des polysulfures L_2S_4 à des températures convenablement choisies. Plus récemment, Patrie et coll. ([2]) ont montré qu'on passe réversiblement de l'une quelconque de ces variétés aux deux autres par chauffage aux températures auxquelles on observait leur formation à partir des polysulfures. Mais les transformations sont lentes et les températures de transformation ne pouvaient être déterminées qu'avec une approximation médiocre. De façon générale la variété α est stable dans un domaine de température de plus en plus étendu quand on parcourt la première moitié de la famille des terres rares, mais elle n'existe plus dans la seconde moitié; La_2S_3 α n'a jamais été obtenue jusqu'ici; la variété Ce_2S_3 α, obtenue d'abord par dissociation de Ce_2S_4 au-dessous de 1000°C ([1]), se formerait ([3]) ou non ([2]) par chauffage des variétés β ou γ à ces mêmes températures, désaccord provenant probablement de la lenteur des transformations et de la nécessité de faire intervenir des chauffages prolongés. La variété α est bien connue, par contre, avec tous les éléments suivants jusqu'au gadolinium, pour lequel elle serait stable jusqu'à près de 1100°C.

Nous avons tout d'abord repris l'étude de ces transformations, et avons confirmé leur réversibilité. Du praséodyme au gadolinium, la forme α s'obtient aisément en chauffant au-dessous de 1000°C et pendant plusieurs jours, les formes γ de hautes températures. Dans le cas du lanthane et du cérium, l'obtention des variétés α à partir des variétés β ou γ (préparées vers 1200 ou 1300°C par chauffage des oxydes dans l'hydrogène sulfuré) est très lente, et nous l'avons accélérée en opérant en présence de fondants appropriés entre 650 et 700°C. L'addition de petites quantités de soufre paraît également accélérer la transformation. Nous avons ainsi

réussi à obtenir, pour la première fois, la variété α de La_2S_3 et à préparer régulièrement Ce_2S_3 α. Nous avons dans ces conditions expérimentales observé des transformations en variété α particulièrement nettes et rapides des sulfures β ou γ de néodyme et de praséodyme.

Un second avantage de ce procédé est de conduire à la formation de monocristaux bien développés et de formes caractéristiques. Les cristaux de La_2S_3 α ont l'aspect de bâtonnets rouge brique; ceux des autres sulfures se présentent en aiguilles rouge grenat de plus en plus effilées au fur et à mesure qu'on parcourt la série allant du cérium au gadolinium. Ces cristaux peuvent atteindre jusqu'à 0,2×2 mm.

Ils révèlent un réseau orthorhombique de type primitif. Deux groupes spatiaux possibles rendent compte des extinctions observées sur les clichés de Weissenberg et de précession, ce sont : P *na* 2_1 et P *nma*. Le premier est dépourvu de centre de symétrie, le second en possède un. Les clichés de Weissenberg se reproduisent semblables à eux-mêmes toutes les deux strates, ce qui laisse supposer que tous les atomes ont des coordonnées y égales à 0 et 1/2, ou à 1/4 et 3/4. Seule la position 4 *c* du groupe centrosymétrique P*nma* donne systématiquement cette relation : les atomes sont dans les plans de symétrie normaux à Oy, d'équations $y = 1/4$, $y = 3/4$. En attendant plus ample information sur la structure de ce corps, nous proposons donc le groupe spatial P *nma*.

Dans les cas de La_2S_3 α et de Gd_2S_3 α, les paramètres de la maille ont été calculés directement à l'aide des diagrammes de Weissenberg. Pour les autres sulfures, ils ont été obtenus d'après les diffractogrammes de poudre, après affinement par la méthode des moindres carrés. La comparaison des masses spécifiques calculées et des densités expérimentales conduit à placer quatre formules L_2S_3 par maille. Dans le tableau suivant, la notation des paramètres correspond à l'écriture P *nma* du groupe spatial.

Paramètres des sulfures de terres rares.

Sulfure.	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	Masse volumique théorique (g/cm³).	Densité observée.
Lanthane.......	7,66	4,22	15,95	4,81	—
Cérium..........	7,55	4,14	15,79	4,99	4,95
Praséodyme.....	7,49	4,10	15,69	5,14	5,09
Néodyme........	7,42	4,05	15,57	5,45	5,26
Samarium.......	7,33	4,00	15,46	5,80	5,69
Gadolinium......	7,23	3,93	15,30	6,28	—

Le paramètre *b* est voisin du diamètre ionique du soufre, ce qui indique une structure composée de strates empilées. L'étude de cette structure est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

Nous avons aussi obtenu par cette méthode des fondants de beaux cristaux de la variété β et nous publierons bientôt une étude semblable à leur sujet.

Il résulte d'autre part, de l'ensemble de nos observations, que les variétés α des sulfures de terres rares paraissent toujours exactement stœchiométriques.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 221.

(2) J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, A. M. Bostsarron et M. Guittard, *Advances in Chemistry Series*, 39, 1963, p. 179.

(3) R. L. Fitzpatrick et Z. A. Munir, *Materials Research Bulletin*, 2, 1967, p. 939.

(Laboratoire de Physique, Laboratoire de Chimie minérale, équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification du composé* $B_{12}C_2S$. Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso**, présentée par M. Georges Champetier.

$B_{12}C_2S$ est préparé entre 1700 et 1750° dans un four à induction, soit par synthèse directe à partir des trois éléments, soit par action du soufre sur le carbure de bore $B_{13}C_2$. Le composé est identifié par voie chimique et radiocristallographique.

Le sulfure de bore $B_{12}S$ a été obtenu pour la première fois par Matkovich, en faisant agir le soufre sur le bore entre 1600 et 1700° (1). Contrairement aux autres sulfures de bore (2) il est stable, et sa structure semble être la même que les carbures $B_{12}C_3$ et $B_{13}C_2$ [(3), (4)]; le soufre (ou les atomes de carbone) occupe le centre d'un rhomboèdre constitué par les atomes de bore. C'est cette parenté qui nous a conduit à préparer le composé $B_{12}C_2S$.

Préparation. — Les mélanges réactionnels sont constitués, soit par du bore à 98 %, du graphite et du soufre « R. P. »; soit par du carbure de bore $B_{13}C_2$, préparé à 2100° [(3), (4)] et du soufre. Dans tous les cas, le soufre est en excès et représente 50 % du poids total. Après homogénéisation, 3 à 4 g de mélange sont pastillés sous pression de manière à former un cylindre compact.

Lorsqu'on chauffe lentement les produits de départ, on aboutit à une sublimation du soufre et à la formation de B_2S_3 et B_2S_5. Afin de remédier à cet inconvénient, nous avons construit un four à induction illustré par la figure.

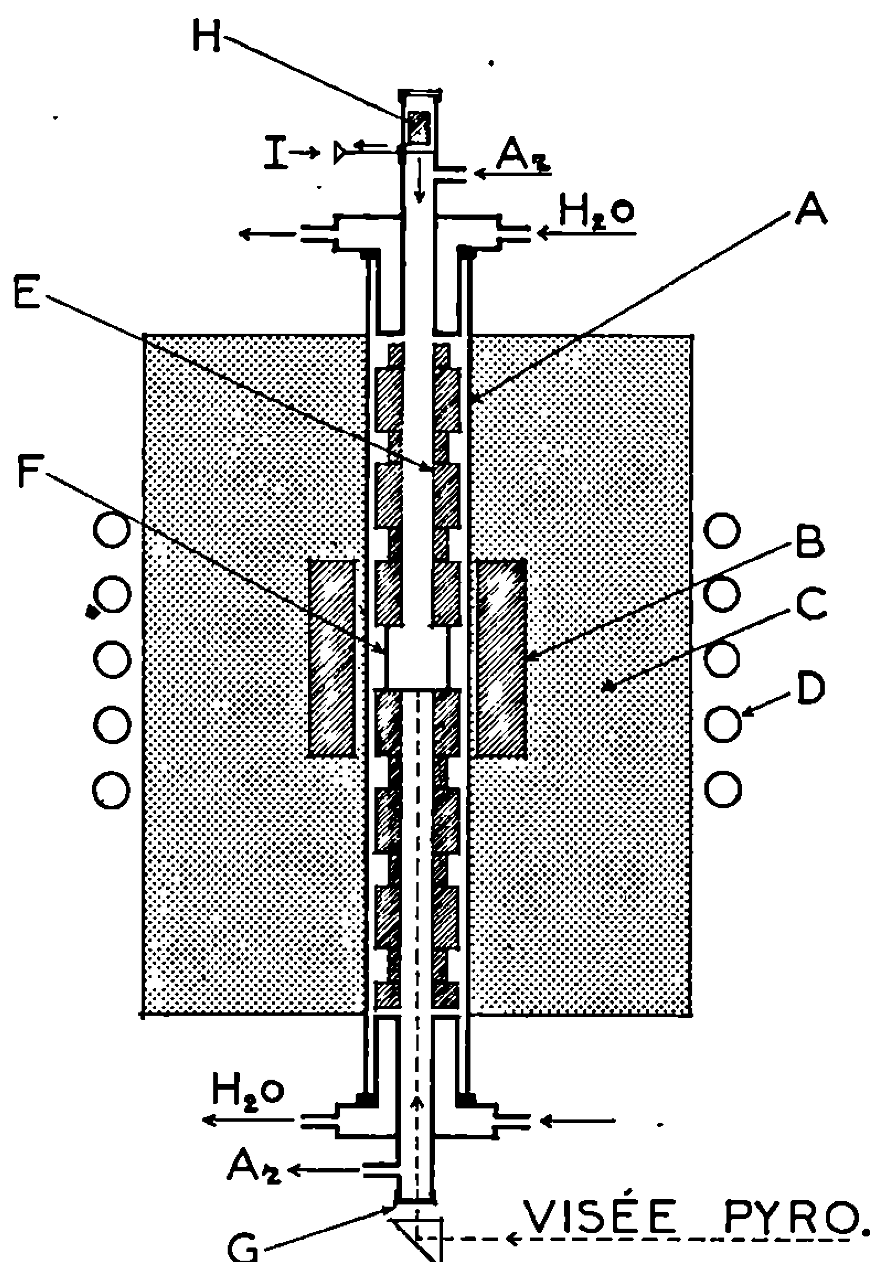
Il est constitué par un tube en alumine (A) placé verticalement, un anneau de graphite (B) permettant le chauffage par induction, une enceinte (C) calorifugée par de l'alumine en poudre, un enroulement de tuyaux de cuivre (D) relié à un générateur de haute fréquence (10 000 Hz). Le tube d'alumine est balayé par un courant d'argon purifié, il est fermé aux extrémités par un système de joints en silicone et de bouchons de cuivre refroidis par de l'eau. Sur le bouchon inférieur repose une série d'écrans (E) ainsi que le creuset (F) dans lequel se fait la réaction; une fenêtre en verre (G) permet de faire les visées pyrométriques. La pastille (H) de mélange réactionnel, est maintenue dans le bouchon supérieur à l'aide d'une tige (I) passant dans un joint torique.

Lorsque le four est stabilisé à une température comprise entre 1700 et 1750°, la tige (I) est retirée et l'échantillon tombe brutalement dans le creuset. Le chauffage est maintenu pendant 10 mn, puis on laisse refroidir le four; l'excès de soufre est chassé par le courant d'argon. Pour les temps de réaction supérieurs à 15 mn on aboutit à des composés mal définis, puis à $B_{13}C_2$.

Le produit obtenu est lavé plusieurs fois au sulfure de carbone, puis à l'acide nitrique à 20 %. Il se présente alors sous la forme d'une poudre brune (le sulfure $B_{12}S$ a pu être préparé dans les mêmes conditions).

Les essais effectués en tube de silice scellé sous vide, maintenu à 900° pendant plusieurs jours, sont restés infructueux.

ANALYSE CHIMIQUE. — Le bore et le soufre sont dosés après fusion alcaline oxydante, dans du carbonate de sodium et de potassium en présence d'une petite quantité de nitrate de potassium. La masse fondue est reprise par une solution d'acide nitrique 2 N, en quantité juste suffisante pour décomposer à chaud, les carbonates et faire passer les borates



sous forme d'acide borique. L'excès d'acide nitrique est ensuite neutralisé par de la soude, à l'aide d'un pH-mètre.

L'acide borique est titré après sa transformation en monoacide fort par le D-mannitol.

Le soufre est dosé gravimétriquement à l'état de sulfate de baryum.

Le pourcentage de carbone est recherché par combustion du produit dans un courant d'oxygène. L'opération est conduite dans un four à induction Lindberg permettant de dépasser la température de 1600°; afin d'obtenir une bonne combustion, le composé est intimement mélangé à de la limaille de fer et à du peroxyde de plomb (100 mg $B_{12}C_2S$, 3 g Fe, 300 mg PbO). Le gaz carbonique dégagé est dosé à l'aide d'un gazomètre de précision « Strolheim ».

Les résultats correspondants aux synthèses effectuées à partir des trois éléments B + C + S (I), du carbure de bore $B_{13}C_2$ + S (II) ainsi que le résultat théorique (III) sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

$B_{12}C_2S$.	B %.	C %.	S %.
(I)	69,80	12,70	17,20
(II)	69,70	13	17,10
(III)	69,81	12,92	17,25

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les résultats obtenus sur les diagrammes de poudre, pour un rayonnement monochromatique Cr K_α sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

d (Å).	Int.	*d* (Å).	Int.
4,02	f	1,60	tf
3,90	M	1,57	M
2,95	f	1,54	f
2,70	tf	1,51	f
2,63	TF	1,48	f
2,51	F	1,46	M
2,23	f	1,40	tf
1,94	f	1,37	tf
1,71	f	1,35	tf
1,63	tf	1,33	f

PROPRIÉTÉS. — Ce composé n'est pas très stable thermiquement, lorsqu'il est porté à une température supérieure à 1500° il se décompose plus ou moins rapidement pour donner du carbure de bore (de même, lors de la préparation, pour des temps de réaction supérieurs à 30 mn, on obtient $B_{13}C_2$). Par contre, il est pratiquement inattaqué par les acides et les bases.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) V. I. MATKOVICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1804.
(2) P. HAGENMULLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2259.
(3) R. D. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3582.
(4) G. S. ZHDANOV, N. N. ZHURAVLEV et L. S. ZEVIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 92, 1953, p. 767.

(*Faculté des Sciences de Luminy, Laboratoire de Chimie P. C., route de Cassis, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau sel de vanadium V : le vanadate de cupritétrammine. Préparation et étude.* Note (*) de M. **Michel Decot-Albert**, Mme **Michèle Dartiguenave** et M. **Yves Dartiguenave** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Un nouveau sel de vanadium V, le vanadate de cupritétrammine, a été isolé, dosé et caractérisé par son cliché de diffraction des rayons X. Le spectre infrarouge prouve l'existence des groupements $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ et $(VO_3^-)_n$.

Dans le cadre de l'étude des oxoanions des éléments de la cinquième colonne du tableau de Mendéléev, nous avons isolé, pour la première fois, un métavanadate de cupritétrammine.

Mode d'obtention. — Ce composé a été préparé suivant deux méthodes :

1° En faisant réagir mole à mole une solution aqueuse de métavanadate de sodium et une solution de sulfate de cupritétrammine, en milieu ammoniacal, puis en ajoutant de l'acétone goutte à goutte; on observe la formation d'une huile épaisse, violet foncé, qui séparée des eaux mères et maintenue à zéro degré donne de très beaux cristaux, en aiguilles, violet foncé, de vanadate de cupritétrammine. Ce composé est purifié par dissolution dans une solution d'ammoniaque diluée, puis par reprécipitation lente par addition d'acétone.

2° En dissolvant du métavanadate cuivrique dans une solution froide d'ammoniaque diluée, puis en faisant barboter de l'ammoniac gazeux, on obtient les mêmes cristaux, violet foncé, de métavanadate de cupritétrammine.

Le métavanadate de cupritétrammine est bien cristallisé. Le tableau I donne les distances interréticulaires, et, d'une façon qualitative, l'intensité des raies, obtenues à l'aide d'un cliché de poudre (chambre de Wolf, associée à un monochromateur courbe $\lambda_{CuK_\alpha} = 1,5418$ Å).

Tableau I.

d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
7,054......	m	4,752.....	f	4,150.....	F	3,907......	f
5,815......	F	4,513.....	f	4,066.....	F	3,548......	F
5,267......	f	4,339.....	m	4,003.....	f	3,480......	f

F, forte; m, moyenne; f, faible.

Dosage. — Le cuivre et le vanadium sont dosés par spectrocolorimétrie : le premier en milieu ammoniacal 1,3 N à $\lambda = 579$ mμ, après avoir été séparé par électrolyse en milieu sulfonitrique et le deuxième en milieu acide sulfurique-eau oxygénée, à $\lambda = 460$ mμ. L'ammoniac est dosé par la méthode de Kjeldahl.

Les résultats sont donnés dans le tableau II :

TABLEAU II.

Formules.	% Cu.	% VO_3^-.	VO_3^-/Cu.	% NH_3.	NH_3/Cu.	% H_2O.	H_2O/Cu.
$[Cu(NH_3)_4](VO_3)_2$, 2 H_2O	17,38	54,13	2,00/1	18,63	4,00/1	9,86	2,00/1
Expérience	17,4	54,0	1,99/1	18,6	3,98/1	9,97	2,02/1
	±0,1	±0,3	±0,02	±0,1	±0,04	±0,05	±0,02

Étant donné le domaine de pH où ce sel précipite ($7 < pH < 9$), la formule la plus simple correspondant à nos résultats expérimentaux serait donc : $[Cu(NH_3)]_4(VO_3)_2$, 2 H_2O.

Cependant un problème reste à résoudre : celui de la condensation de l'anion métavanadate. En effet, dans le cas des métavanadates alcalins, Christ, Clark et Evans [2] ont mis en évidence, à l'état solide une structure infinie, en chaîne, tandis que Souchay [3], à la suite d'étude en solution, a prouvé l'existence d'ions tétracondensés ($V_4O_{12}^{4-}$) et a proposé par extension d'écrire le sel solide sous la forme $M_4V_4O_{12}$, $x H_2O$.

A cause de l'insolubilité du sel dans l'eau, toute étude en solution est impossible. Nous sommes donc limités à essayer de déterminer la condensation de l'anion vanadique en milieu solide, en utilisant la spectrométrie infrarouge.

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE. — Les spectres infrarouges ont été effectués sur le composé, soit en suspension dans du nujol, soit sous forme de pastille de bromure de potassium, à l'aide d'un spectromètre Beckmann IR10. Les résultats sont en bon accord.

Les bandes observées, ainsi que leur attribution, sont indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Métavanadate de cupritétrammine.		$Cu(NH_3)_4^{++}$ [4].	$Na_4V_4O_{12}$, 12 H_2O.	Attribution.
3 500 cm^{-1}	m	–	3 500 m (large) / 3 400	ν_s et $\nu_a(H_2O)$
3 360	F	–	–	$\nu(NH_3)$
3 200	F	3 270 F	–	
1 620	F	1 595 F	1 620 f	$\delta_d(NH_3) + \delta(H_2O)$
1 250	F	1 245 F	–	$\delta_s(NH_3)$
–		–	970 F	ν_s et $\nu_a(VO_2)$
925	F	–	880 F	
860	f	–	–	
810	f	–	–	
710	F	709 F	–	$\rho_r(NH_3)$
650	F (large)	–	620 F	$+ \nu_a(V—O—V)$
–		–	550 F	$+ \nu_s(V—O—V)$
–		420 m	–	$\nu(Cu—N)$
330	m	–	280 f	$\delta(V—O—V)$

On retrouve toutes les bandes prévues et calculées par Nakamoto [5] pour le groupement cationique $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, à l'exception de la bande correspondant à $\nu(Cu—N)$, faible, sans doute masquée par la bande large ν_s et $\nu_a(V—O—V)$.

Quant au groupement métavanadate, nous l'étudions par comparaison avec le métavanadate de sodium de structure connue. Trois séries de bandes infrarouges apparaissent, dans les deux cas (tableau III), correspondant aux domaines de fréquences [4] :

850-1000 cm^{-1} : vibration de valence ν_s et ν_a du groupement VO_2;
500-700 cm^{-1} : vibrations de valence ν_s et ν_a du pont V—O—V;
250-350 cm^{-1} : vibration de déformation du pont V—O—V.

Nous pouvons donc tirer de cette étude deux conclusions importantes :

1° l'existence de bandes dans le domaine de fréquence 500-700 cm^{-1}, en prouvant la présence de groupements V—O—V, montre que l'ion métavanadate est polymère dans notre composé;

2° le déplacement important des fréquences de vibration du groupement vanadate dans le métavanadate de cupritétrammine, par rapport à celles du vanadate de sodium, prouve que le réseau $(VO_3)_n$ est fortement perturbé par la présence du cation $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

Nous pouvons donc conclure que cette étude infrarouge prouve incontestablement l'existence d'un polyvanadate de cupritétrammine.

En résumé, nous avons isolé un nouveau composé de vanadium V le vanadate de cupritétrammine $[Cu(NH_3)_4](VO_3)_2, 2H_2O$ que nous avons dosé et caractérisé par son cliché de diffraction des rayons X. Le spectre infrarouge prouve l'existence des groupements $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ et $(VO_3^-)_n$. L'existence de ce polyvanadate de cupritétrammine dont l'étude se poursuit est intéressante, car elle nous a permis de prévoir puis d'isoler des sels analogues avec les niobates et les tantalates, sels dont l'étude est également en cours.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) Avec la collaboration technique d'Yveline Wahl.

(2) CHRIST, CLARK et EVANS, *Acta Crystall.*, 7, 1954, p. 801.
(3) SOUCHAY, *Polyanions et polycations*, Gauthier-Villars, Paris.
(4) W. P. GRIFFITH et D. T. WICKINS, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1087.
(5) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. J. Wiley and Sons, New York, 1963.

(Laboratoire de Chimie minérale et structurale associé au C. N. R. S., Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques propriétés d'un gel d'alumine amorphé.* Note (*) de MM. **Alain Baumer** et **Max Ganteaume**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les limites de validité du mode de préparation d'un gel d'alumine amorphe sont définies. Certaines de ses propriétés physiques et son évolution thermique montrent l'intérêt de cet hydroxyde d'aluminium.

1. Influence des conditions de préparation sur la nature du gel. — La préparation d'un gel d'alumine amorphe par carbonatation d'une solution d'aluminate de sodium est fonction de plusieurs facteurs [1] :

— la vitesse de carbonatation;

— le rapport moléculaire caustique Na_2O/Al_2O_3 et la concentration de la solution aluminosodique;

— la température de l'expérience.

Sans changer la vitesse de carbonatation, nous faisons varier tour à tour les autres facteurs de façon à préciser les limites de validité du mode d'obtention du gel.

1° *Variation du rapport moléculaire caustique.* — Nous réalisons plusieurs séries d'expériences sur des solutions de rapports moléculaires caustiques différents : 4; 3,5; 3; 2,5; 2; 1,95; 1,8; 1,6.

Une étude de structure, par diffraction des rayons X (méthode Debye-Scherrer avec enregistrement photographique), montre que, dans tous les cas, le produit obtenu est amorphe. Son analyse chimique révèle que le dioxyde de carbone (4 à 6 %) constitue la seule impureté décelable.

2° *Variation de la concentration de la solution d'aluminate.* — Le corps précipité est amorphe tant que la concentration de la solution ne dépasse pas 2 g d'alumine (Al_2O_3) par litre. En élevant progressivement celle-ci, nous notons l'apparition de composés de mieux en mieux cristallisés (gels à pseudo-boehmite puis bayérite) [2].

3° *Variation de la température de l'expérience.* — A 25°C, la carbonatation rapide d'une solution aluminosodique de très faible concentration aboutit à la formation d'hydroxyde d'aluminium amorphe.

Quand nous abaissons la température — les expériences sont réalisées sur l'intervalle 25-5°C — le gel précipité a toujours la même structure.

Il la conserve encore entre 25 et 40°C.

2. Propriétés physiques du gel. — Une fois séché à 100°C, porphyrisé puis passé à travers un tamis à maille de 250 μ, le précipité se trouve sous forme d'une poudre fine de densité apparente comprise entre 0,14 et 0,18.

L'observation de cet hydroxyde au microscope électronique, après dispersion des grains dans l'acétone par ultrasons, révèle la présence de

particules grossièrement sphériques dont la taille est de l'ordre du dixième de micron.

Sa surface spécifique, mesurée à l'azote par la méthode B. E. T., est de 30 $m^2.g^{-1}$. De plus, l'absence d'hystérésis sur l'isotherme d'adsorption indique, selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller [3], que ce gel amorphe n'est pas poreux (ou que la dimension des pores pouvant exister est inférieure à 20 Å).

3. Évolution thermique du gel. — *Conditions expérimentales.* — Nous utilisons en parallèle trois méthodes d'investigation thermique : l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie et l'analyse thermique à vitesse de décomposition constante [4].

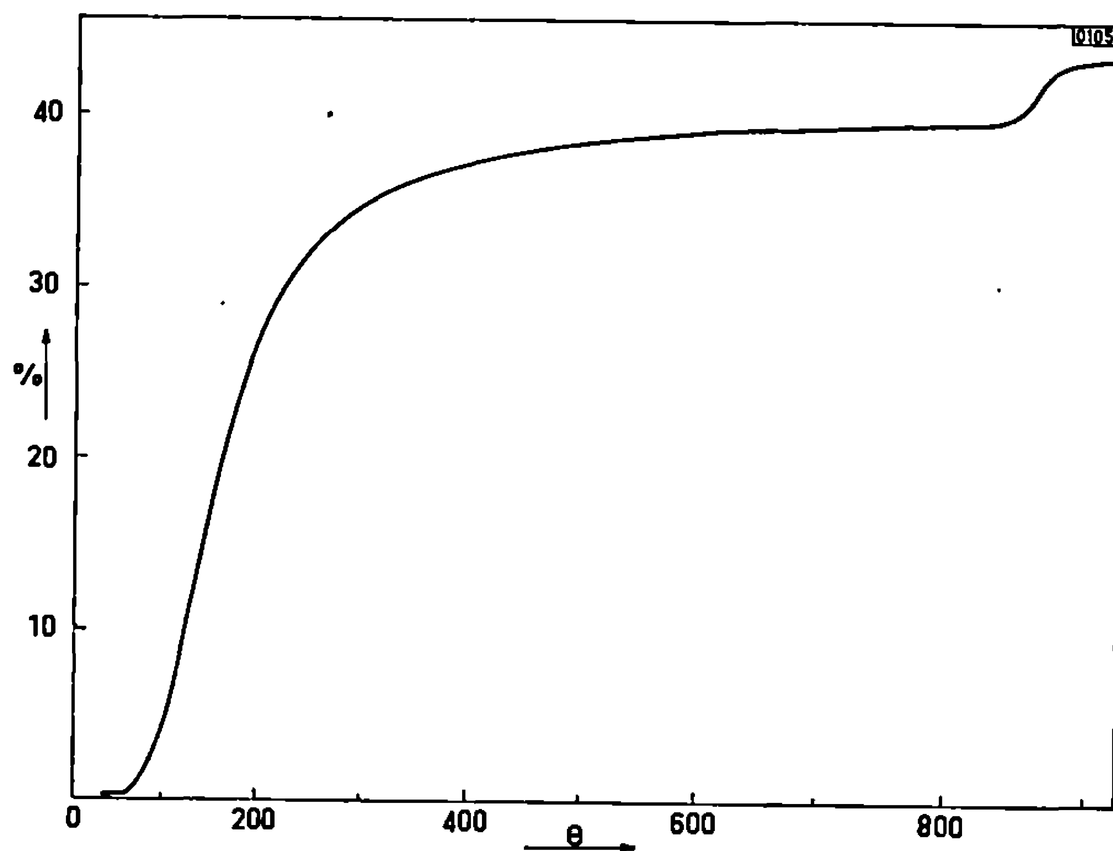


Fig. 1. — Représentation schématique de la courbe d'analyse thermogravimétrique (θ en °C).

Les trois expériences de chaque série sont effectuées sur des échantillons issus d'une même préparation, séchés à 100°C, puis broyés et tamisés.

Analyse thermique différentielle. — Outre le caractère qualitatif commun aux méthodes classiques d'analyse thermique différentielle, celle que nous employons ici permet d'obtenir des résultats quantitatifs; nous opérons dans un microcalorimètre Calvet pour haute température, à l'air, sous la pression atmosphérique, avec une vitesse de chauffe de 7°C.h^{-1}.

Sur le thermogramme enregistré, nous observons un effet endothermique d'environ 400 cal par gramme de matière perdue (H_2O et CO_2), qui s'étale de 100 à 350°C; à cette température, la perte de masse est de 28 %.

A 400°C, le gel est toujours amorphe et contient encore de 1 à 3 % de dioxyde de carbone. Au-delà de cette température, les difficultés expérimentales (dérive du zéro par exemple) rendent impossible la détermination précise des phénomènes thermiques susceptibles de se produire.

Thermogravimétrie. — Comme précédemment, nous travaillons à l'air, sous la pression atmosphérique, mais à plus grande vitesse de chauffe : 300°C en 8 h.

Entre 100 et 400°C, nous notons une importante perte de masse — 32 % — qui correspond à l'effet endothermique rencontré en analyse thermique différentielle. Puis la courbe (*fig.* 1) tend vers un palier. Une nouvelle perte — 3 % environ — a lieu entre 800 et 890°C, température à laquelle apparaît le second palier.

Jusqu'à 700°C, le composé ainsi traité est toujours amorphe. Une ébauche d'organisation qui se traduit par un halo sur le diagramme de rayons X, se manifeste à partir de 720°C. A 800°C, les raies de l'alumine

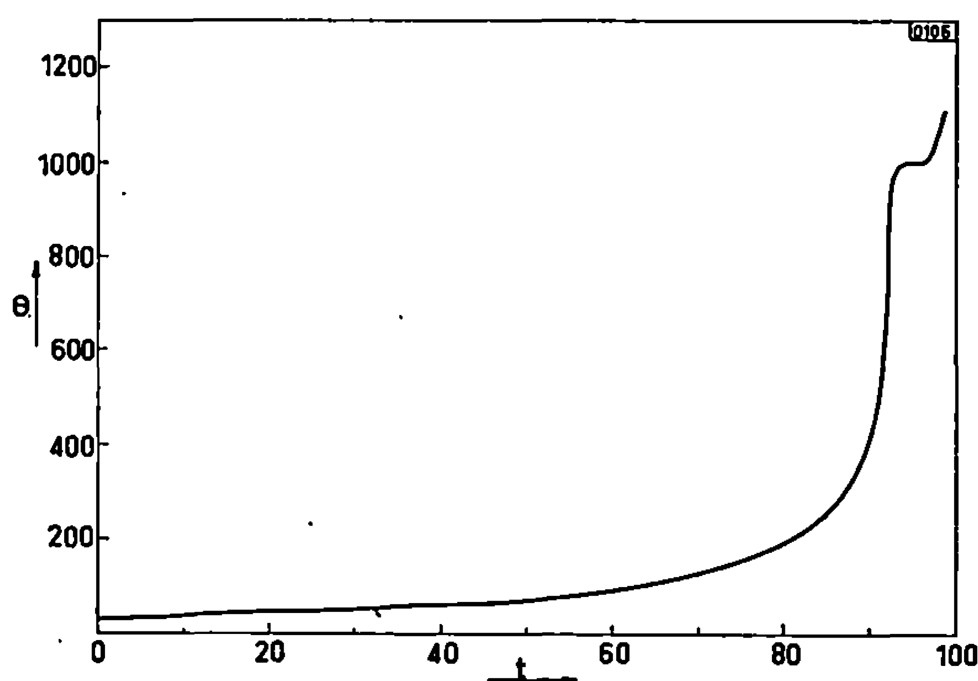


Fig. 2. — Représentation schématique de la courbe d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante (θ en °C; *t* en heures).

de transition η apparaissent sur l'enregistrement photographique; c'est la seule phase cristallisée décelable à 955°C; le produit chauffé a alors perdu 39 % de sa masse. Ce pourcentage correspond à la totalité de l'eau de composition de l'hydroxyde — environ 34 % — et au gaz carbonique restant après lavage, ici 5 %.

Enfin, si nous élevons encore la température, le corindon cristallise.

La structure de l'échantillon n'étant pas modifiée entre 800 et 900°C, il est probable que le corps éliminé, durant cet intervalle de température, est du dioxyde de carbone, impureté incluse dans les particules d'hydroxyde d'aluminium.

Analyse thermique à vitesse de décomposition constante. — La décomposition thermique a lieu sous une tension de vapeur maintenue constamment à 100 μ grâce au système de régulation du four. Comme la pression dans la rampe à vide est toujours voisine de 1 μ, leur différence ne varie pas et le débit de la vapeur vers le groupe de pompage reste constant. Le produit se décompose toujours avec la même vitesse.

La courbe de température enregistrée (*fig.* 2) est l'image de la décomposition de l'hydroxyde puisque c'est elle qui commande le chauffage du four.

De 30 à 300°C, la température s'élève très lentement (environ 3°C.h^{-1}). Ce palier correspond à l'importante perte de masse observée en thermogravimétrie. A partir de 400°C, la vitesse de chauffe devient très grande (de l'ordre de 200°C.h^{-1}), car le départ d'eau est alors très faible. Un second palier de température, très court, apparaît à 1000°C : l'échantillon se décompose à nouveau. Ce phénomène, analogue à celui enregistré à la thermobalance, se produit à température plus élevée : le chauffage du four, à ce moment beaucoup plus rapide en analyse thermique à vitesse de décomposition constante qu'en thermogravimétrie, et son inertie entraînent un retard dans l'élimination du gaz carbonique.

Quand la température croît à nouveau, le produit est mal cristallisé; nous y décelons l'alumine de transition η. Enfin, le corindon apparaît après 1100°C.

4. Conclusion. — Ainsi, par carbonation rapide d'une solution d'aluminate de sodium très diluée, à une température inférieure à 40°C, nous pouvons préparer un gel d'alumine amorphe dont la surface spécifique est assez grande pour un hydroxyde d'aluminium (30 m^2.g^{-1} contre 10 à 15 m^2.g^{-1} pour l'hydrargillite fine) et qui conserve sa structure à température élevée (700°C).

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) A. Baumer et M. Ganteaume, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2048.
(2) H. Thibon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 870.
(3) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1723.
(4) J. Rouquerol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 31.

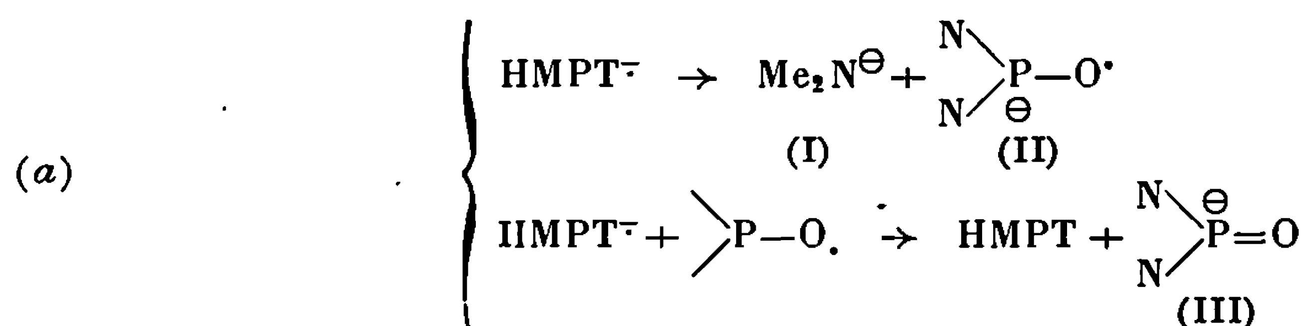
(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.*, 26, *rue du* 141e *R.-I.-A., Marseille,* 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les solutions ioniques radicalaires des métaux alcalins dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) : sources d'hydrogène et de méthylène; mise en évidence d'échange isotopique.* Note (*) de M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie, Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Gérard Martin**.

Le HMPT, solvant aprotonique, est capable, *en présence des métaux alcalins*, de céder de l'hydrogène et d'insérer CH_2 en α d'un noyau aromatique. Il peut protoner des anions et donner lieu à des échanges H ⇌ D.

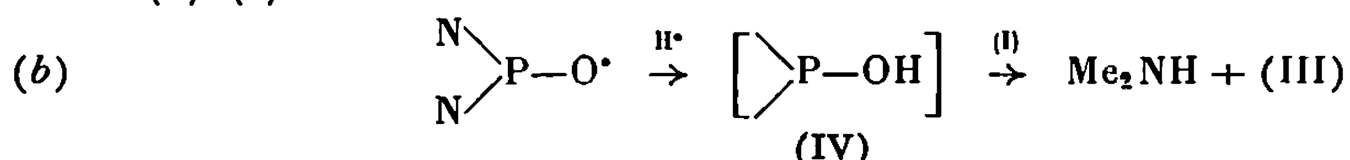
La dégradation des solutions ioniques-radicalaires des métaux alcalins dans le HMPT, peut conduire à deux anions (I) et (III), via le radical (II) [1] :

(*a*)



La formation de Me_2NH, en l'absence de toute source extérieures de protons, nous a conduits à envisager, en outre, la possibilité de l'arrachement d'un atome d'hydrogène au HMPT par le radical (II). Il se formerait ainsi un acide (IV) capable de protoner immédiatement la base forte (I) [2]

(*b*)



Cette protonation de bases fortes $B^{\ominus}$, en acides BH, semble tout à fait générale quand on utilise *le HMPT en présence des métaux alcalins*.

C'est ainsi que nous avons réalisé les transformations suivantes :

B^-Li^+.		BH.	Rdt %.
CH_3SLi (*)	Li → HMPT	CH_3SH	–
C_6H_5Li (**)		C_6H_5—H	76
$C_6H_5CH_2D$		C_6H_5—CH_3	71 (***)

(*) Préparé par action de Li sur CH_3SSCH_3 dans le HMPT [3].
(**) Préparé par action de Li sur $(C_6H_5)_2Hg$ dans le HMPT.
(***) % dans les fractions légères de tête.

Les « acides » BH ont été obtenus, sans addition de tout réactif protonique, par distillation directe, sous vide, du mélange réactionnel brut.

1° En l'absence de métal alcalin, le HMPT est incapable cependant de céder H^+ à un carbanion.

Ainsi, C_6H_5Li a été chauffé pendant 10 h à 100° dans le HMPT; le mélange mis sous vide de 0,1 mm ne fournit pas de C_6H_6.

Il est aussi connu que l'échange isotopique, en milieu alcalin, entre le toluène tritié et le HMPT est extrêmement faible et lent [4]. Nous avons constaté, nous-mêmes, qu'il ne se fait aucun échange entre D_2O et le HMPT en milieu alcalin.

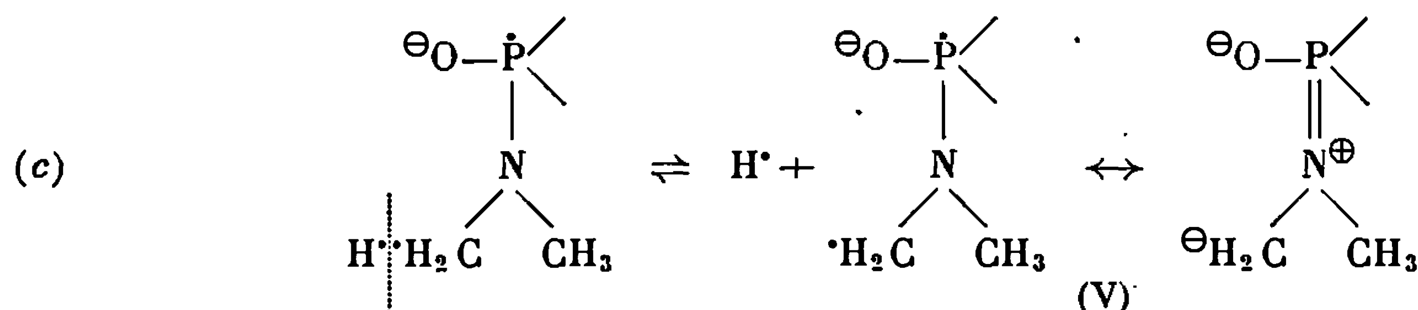
2° En l'absence de métal alcalin, le HMPT semble tout aussi incapable de céder H˙ à un radical, comme cela résulte des expériences suivantes :

Maintenus vers 200°C pendant 4 à 5 h en milieu HMPT, $(C_6H_5)_2Hg$ et $(C_6H_5CH_2)_2Hg$ donnent lieu à une duplication radicalaire en $C_6H_5—C_6H_5$ et $(C_6H_5—CH_2)_2$ respectivement mais à très peu de C_6H_6 ou de $C_6H_5—CH_3$.

Le chauffage à reflux de $CH_3—S—S—CH_3$ dans le HMPT, en présence de peroxyde de benzoyle, ne conduit qu'à des traces de CH_3SH.

Pour ces raisons, on peut donc supposer que c'est le radical-anion HMPT˙⁻, lui-même, qui est la source d'hydrogène. Nous proposons le mode suivant de décomposition :

(c)

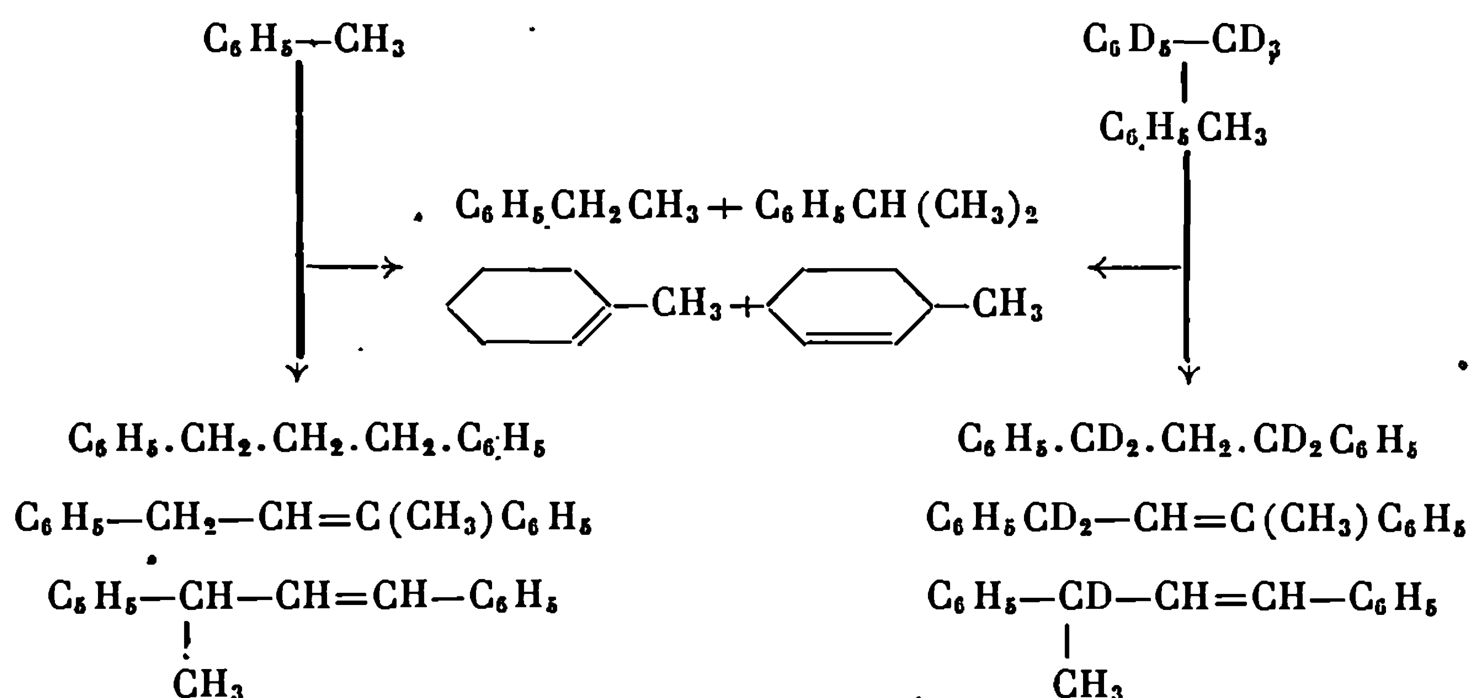


H˙ conduirait à l'acide (IV) responsable des protonations observées.

L'anion (V), capable de prendre une structure *ylure* à l'azote, pourrait être la cause des diverses insertions de CH_2 observées en α du noyau de divers hydrocarbures aromatiques (toluène, éthylbenzène, diphénylméthane, indane, tétraline).

Nous donnons, ci-après, les seuls résultats relatifs au toluène (0,1 mol) pour 0,5 mol de HMPT et 0,5 at-g de Li). Un essai, en tout point comparable, a été effectué avec le toluène deutérié C_7D_8 (*voir* le tableau).

TABLEAU.



Le mélange brut a été traité par HCl 1/2 dans le cas de C_7H_8 et par $D_2O + D_2SO_4$ dans le cas de C_7D_8. La phase organique a été rectifiée. Les diverses fractions ont été purifiées par chromatographie gazeuse, puis étudiées en R. M. N.

Il est tout à fait remarquable que, dans les deux cas, les fractions légères d'insertion de CH_2 et de réduction soient les mêmes, seule leur composition varie.

Par contre, les fractions lourdes renferment du deutérium. On constate au surplus, si l'on part de C_7D_8, que le HMPT récupéré est deutérié.

Dans des conditions analogues, C_6D_6 conduit à un mélange de benzène et de cyclohexène non deutériés tandis que le HMPT renferme du deutérium.

Or, tout substrat AH susceptible de fournir un carbanion $A^{\ominus}$, selon

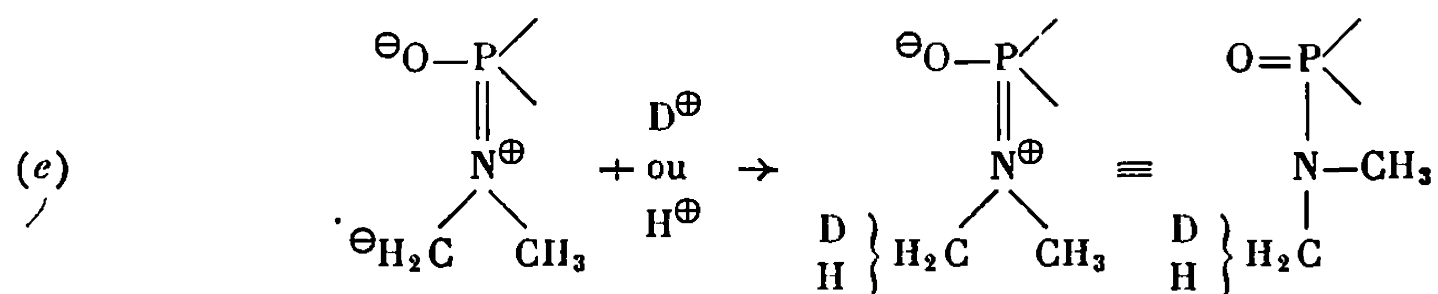


(*d*) $$AH + HMPT^{\overline{\cdot}} \rightleftharpoons HMPT + A^{\ominus} + H^{\cdot}$$

est aussi source de $H^{\oplus}$, au même titre que $HMPT^{\overline{\cdot}}$, puisque $H^{\cdot}$ fourni, par l'un comme par l'autre, devient H^+ à partir de l'acide (IV).

Il peut alors y avoir passage de $H^{\oplus}$ (issu du HMPT) à $A^{\ominus}$ redonnant AH ou inversement, fixation de $H^{\oplus}$ (issu de AH) par l'anion (V) conduisant au HMPT selon

(*e*)



Si le substrat AH est le toluène ordinaire, l'échange d'hydrogène ne peut être décelé; la concentration en anion $C_6H_5—CH_2^{\ominus}$ est toujours faible et la carbonatation fournit peu de $PhCH_2COOH$ ([5]).

Par contre, l'emploi du toluène et du benzène deutériés montre le passage de H, du HMPT, aux hydrocarbures et, inversement, le transfert de D de ceux-ci au HMPT. Il est ainsi permis de penser que le HMPT deutérié doit permettre de réaliser divers échanges $H \rightarrow D$ tout aussi aisément que KND_2 dans ND_3 liquide ([6]).

Pour ces échanges $H \rightleftharpoons D$, en milieu HMPT + M, on peut envisager un mécanisme de remplacement réciproque de $H^{\cdot}$ et de $D^{\cdot}$ dans les anions radicaux $HMPT^{\overline{\cdot}}$ et $ArD^{\overline{\cdot}}$.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) H. NORMANT, TH. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441.

(2) P. ANGIBEAUD, M. LARCHEVÊQUE, H. NORMANT et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) H. NORMANT, TH. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3450.

([4]) J. E. HOFMANN, A. SCHRIESHEIM et D. D. ROSENFELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2523.

([5]) H, NORMANT, TH. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3448.

([6]) A. I. SHATENSHTEIN, *Isotopic exchange and the remplacement of hydrogen in Organic Compounds*, Consultants Bureau, New-York, 1962, p. 98.

(H. N. et T. C. : *Laboratoire de Synthèse organique, E. R. associée au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e*;
G. M. : *Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences de Nantes, Loire-Atlantique.*)

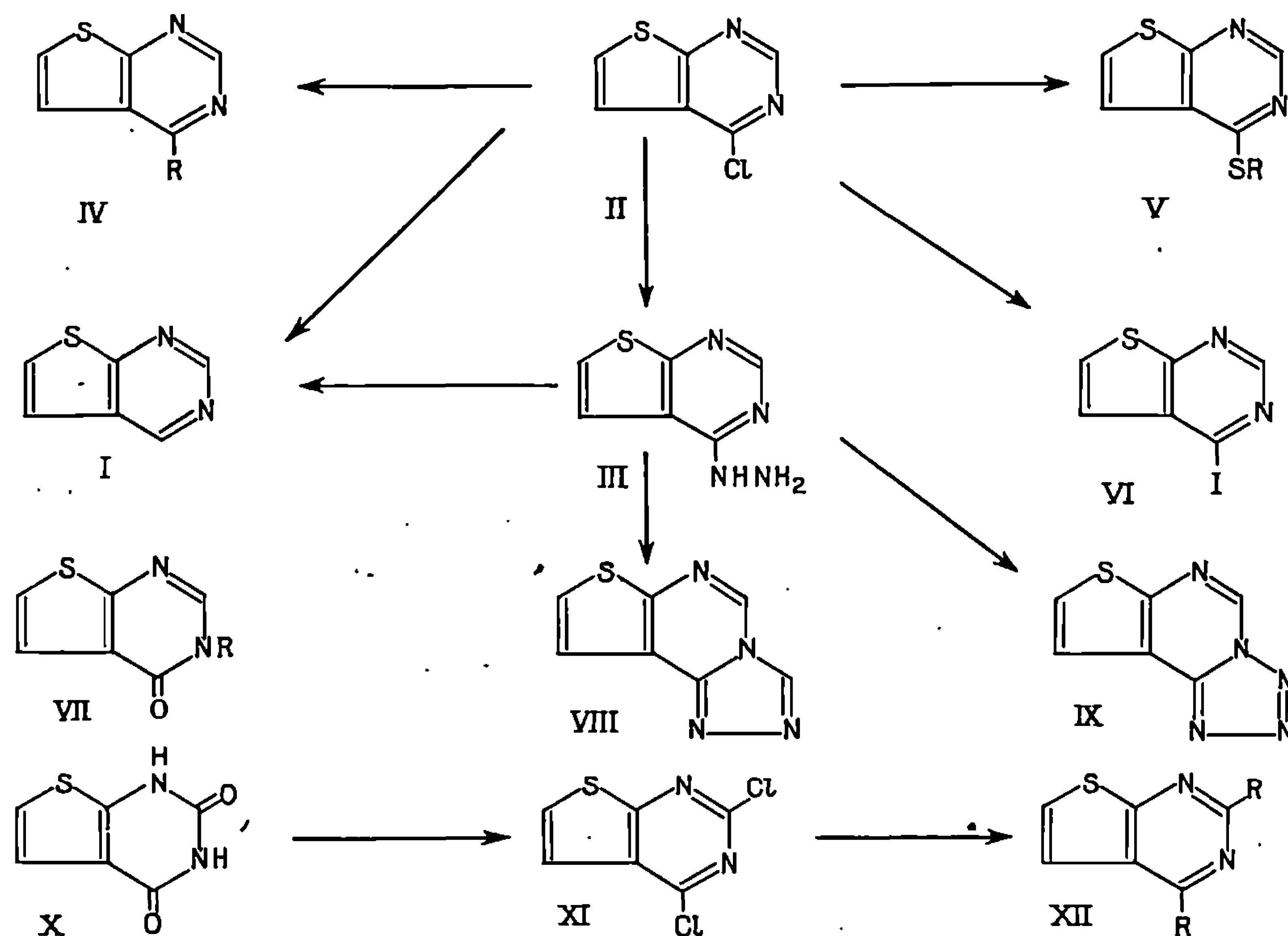
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la thiéno-[2.3-d] pyrimidine et de quelques dérivés.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Jeanne-Marie Lecomte** et M. **Michel Cugnon de Sévricourt**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de la thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine et de thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines monosubstituées en 4 et disubstituées en 2 et en 4. Synthèse d'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines N-substituées.

La thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (I) dont quelques dérivés de substitution en 4 ont été décrits dans une Note antérieure [1], peut être obtenue à partir de la chloro-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (II). La déshalogénation catalytique avec l'hydrogène sous pression ordinaire en présence de nickel de Raney et d'oxyde de magnésium fournit le dérivé attendu mais impur et avec des rendements trop faibles. Il est possible d'opérer indirectement en transformant la chloro-4 thiénopyrimidine en hydrazino-4 thiénopyrimidine (III) et en traitant celle-ci par ébullition à reflux avec une solution éthanolique d'éthylate de sodium. Cristaux blancs, F 50°. Analyse ($C_6H_4N_2S$) : calculé %, C 52,91; H 2,96; N 20,57; S 23,54; trouvé %, C 52,86; H 2,96; N 20,49; S 23,71. Iodométhylate, F 305°. Cette méthode nous a donné de bons résultats dans la synthèse de la thiéno-[2.3-*d*] pyridazine [2] et de la furo-[2.3-*d*] pyridazine mais avec la thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine les rendements restent insuffisants. Par contre en utilisant un procédé décrit récemment par Albert et Catterall [3] pour la phtalazine et la quinazoline (traitement de dérivés hydrazinés en solution dans l'éthanol alcalin par l'oxygène à la température ambiante) nous avons obtenu le dérivé (I) avec un rendement de 85 %.

La chloro-4 thiénopyrimidine se prête à une série d'attaques nucléophiles par divers réactifs ce qui autorise l'introduction des groupements étheroxyde, amine et thioéther sur le cycle pyrimidinique. On prépare ainsi les dérivés (IV) suivants : *i*-propoxy-4 thiénopyrimidine, F 54°; β-hydroxyéthylamino-4 thiénopyrimidine, F 180°; anilino-4 thiénopyrimidine, F 174°; N-pyrrolidino-4 thiénopyrimidine, F 93°; N-pipéridino-4 thiénopyrimidine, F 40°; N-morpholino-4 thiénopyrimidine, F 124°; phénylthio-4 thiénopyrimidine, F 81°; carbométhoxyméthylthio-4 thiénopyrimidine, F 118°; ce dérivé est saponifiable par l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse en carboxyméthylthio-4 thiénopyrimidine, F 216°, spectre infrarouge (nujol) : bande CO à 1725 cm^{-1}.

Par réaction d'échange avec l'acide iodhydrique en solution aqueuse à 57 % le dérivé chloré (II) donne l'iodo-4 thiénopyrimidine (VI), F 108°. La thioxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine qui est synthétisée par chauffage à reflux de (II) avec la thiourée [1] présente la tautomérie thiolactame-thiolactime (V, R = H). A l'état solide la forme thiolactame



est prépondérante : on ne relève pas dans le spectre infrarouge (nujol) de bande SH vers 2 550 cm^{-1} mais une forte bande C=S à 1255 cm^{-1}. En milieu alcalin, elle subit des attaques électrophiles de la part de réactifs tels que le sulfate de diméthyle, le chlorure de benzyle, le chloracétonitrile et l'acide monochloracétique aboutissant à des structures (V) à forme thiolactime (absence de bande C=S vers 1250 cm^{-1}). On obtient les dérivés suivants : méthylthio-4 thiénopyrimidine, F 95°; benzylthio-4 thiénopyrimidine, F 86°; cyanométhylthio-4 thiénopyrimidine, F 158°, spectre infrarouge (nujol), bande CN à 2 250 cm^{-1}; carboxyméthylthio-4 thiénopyrimidine, F 216°, ester éthylique, F 52°.

Les attaques électrophiles du groupe lactame de l'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (VII), R = H ([1]) sont réalisables avec le sulfate de diméthyle, le chlorure de benzyle, l'acide monochloracétique et l'acrylonitrile. Elles conduisent à des oxodihydrothiénopyrimidines (VII) dont les spectres infrarouges présentent des bandes CO lactamiques très fortes entre 1660 et 1690 cm^{-1} : méthyl-3 oxodihydrothiénopyrimidine, F 165°, ν(CO) = 1690 cm^{-1}; benzyl-3 oxodihydrothiénopyrimidine, F 153°, ν(CO) = 1680 cm^{-1}; β-cyanoéthyl-3 oxodihydrothiénopyrimidine, F 174° ν(CO) = 1680 cm^{-1}, ν(CN) = 2 270 cm^{-1}; carboxyméthyl-3 oxodihydrothiénopyrimidine, F 148°, ν(CO) = 1665 cm^{-1} (lactame) et 1730 cm^{-1} (acide). L'hydrazino-4 thiénopyrimidine (III) traitée par le chlorure de benzoyle dans la pyridine à reflux donne un dérivé dibenzoylé, F 230°, ν(CO) = 1705 cm^{-1}. Avec l'acide formique à reflux elle est cyclisée en

s-triazolo-[2:1-*f*] thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (VIII), F 130° et avec l'acide nitreux en tétrazolo-[5.1-*f*] thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (IX), F 178°. Les thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines disubstituées en 2 et 4 (XII) sont accessibles à partir de la dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (X), F 322° qui résulte de la cyclisation de l'amino-2 carbométhoxy-3 thiophène ([4]) avec l'urée. La chlorodéshydroxylation de (X) est réalisable par l'oxychlorure de phosphore au reflux et fournit la dichloro-2.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (XI), F 122°. Celle-ci chauffée 4 h en autoclave à 100° avec une solution d'ammoniac dans le méthanol n'est substituée que partiellement et l'on obtient la chloro-2 (ou -4) amino-4 (ou -2) thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, F 273°, ν(NH) = 3 330 et 1655 cm^{-1}. Les autres attaques nucléophiles de (XI), effectuées avec le méthylate de sodium, l'éthylate de sodium, la pyrrolidine, l'hydrazine et la thiourée conduisent aux dérivés disubstitués (XII) : diméthoxy-2.4 thiénopyrimidine, F 109°; diéthoxy-2.4 thiénopyrimidine, F 88°; di-N-pyrrolidino-2.4 thiénopyrimidine, F 138°; dihydrazino-2.4 thiénopyrimidine, F 256° et dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine, F 335°. Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

([1]) M. Robba et J. M. Lecomte, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 207.
([2]) M. Robba, B. Roques et Y. Le Guen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4220.
([3]) A. Albert et G. Catterall, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1533.
([4]) K. Gewald, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 98, 1965, p. 3571.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,*
17, rue Descartes, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'éthers dialcoylaminoéthyliques de l'acide hydroxy-2 nicotinique.* Note (*) de MM. **Henry Gault** †, **Jacques Gilbert** et **Dominique Briaucourt**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent la synthèse de deux éthers dialcoylaminoéthyliques de l'acide hydroxy-2 nicotinique et de quelques dérivés.

Au cours de recherches dont l'ensemble donnera lieu à la publication prochaine d'un Mémoire sur l'obtention et le comportement chimique de divers éthers-oxydes aminés d'hydroxyacides juxtanucléaires des séries benzénique et naphtalénique, notre attention a été attirée sur la série parallèle d'éthers-oxydes aminés d'acides hydroxypyridine-carboxyliques, en fait sur l'acide hydroxy-2 pyridine carboxylique-5 et son homologue diméthylé en positions 4 et 6 du noyau.

Nous publions aujourd'hui séparément les premiers résultats que nous avons obtenus dans ce domaine et qui portent sur l'obtention des esters diéthylaminoéthoxy-2 et diéthylaminoéthoxy-2 diméthyl-4.6-nicotiniques.

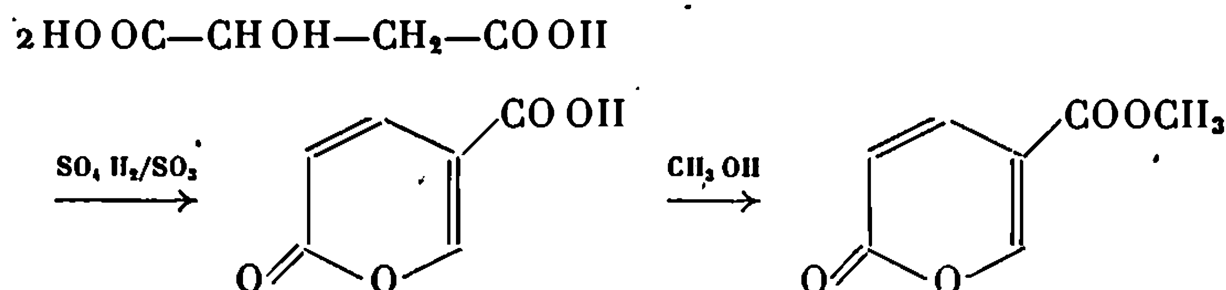
La synthèse de ces deux composés s'effectue en deux étapes principales :

I. Préparation de l'ester hydroxy-2 nicotinique ou de l'ester hydroxy-2 diméthyl-4.6-nicotinique.

II. Condensation de l'énolate d'argent de ces composés avec le chlorure de diéthylaminoéthyle.

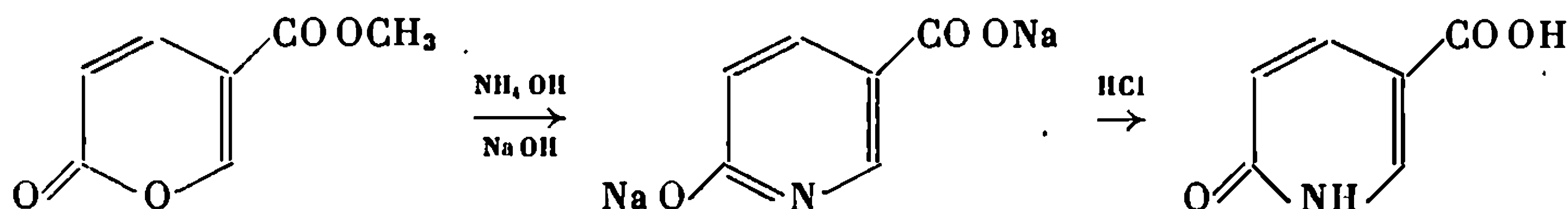
Ester diéthylaminoéthoxy-2 nicotinique. — 1. *Ester hydroxy-2 nicotinique.* — Nous avons préparé cet ester à partir de l'acide malique, en nous inspirant de la méthode décrite par Pechmann pour l'obtention de l'acide hydroxy-2 nicotinique. Dans ce cas, la réaction s'effectue au total en trois stades.

a. Coumalate de méthyle (1) :



L'acide malique est traité par un mélange d'acide sulfurique et d'oléum à 20 % d'anhydride, puis par le méthanol. F 73-74°; $\acute{E}_{0,07}$ 105°; Rdt 50 %.

b. Acide hydroxy-2 nicotinique (2) :



Le coumalate de méthyle est traité par l'ammoniaque et la solution obtenue agitée avec un excès de soude aqueuse. On porte à l'ébullition, puis acidifie par l'acide chlorhydrique concentré. F 303° (déc.) (acide acétique à 50 %); Rdt 90 %.

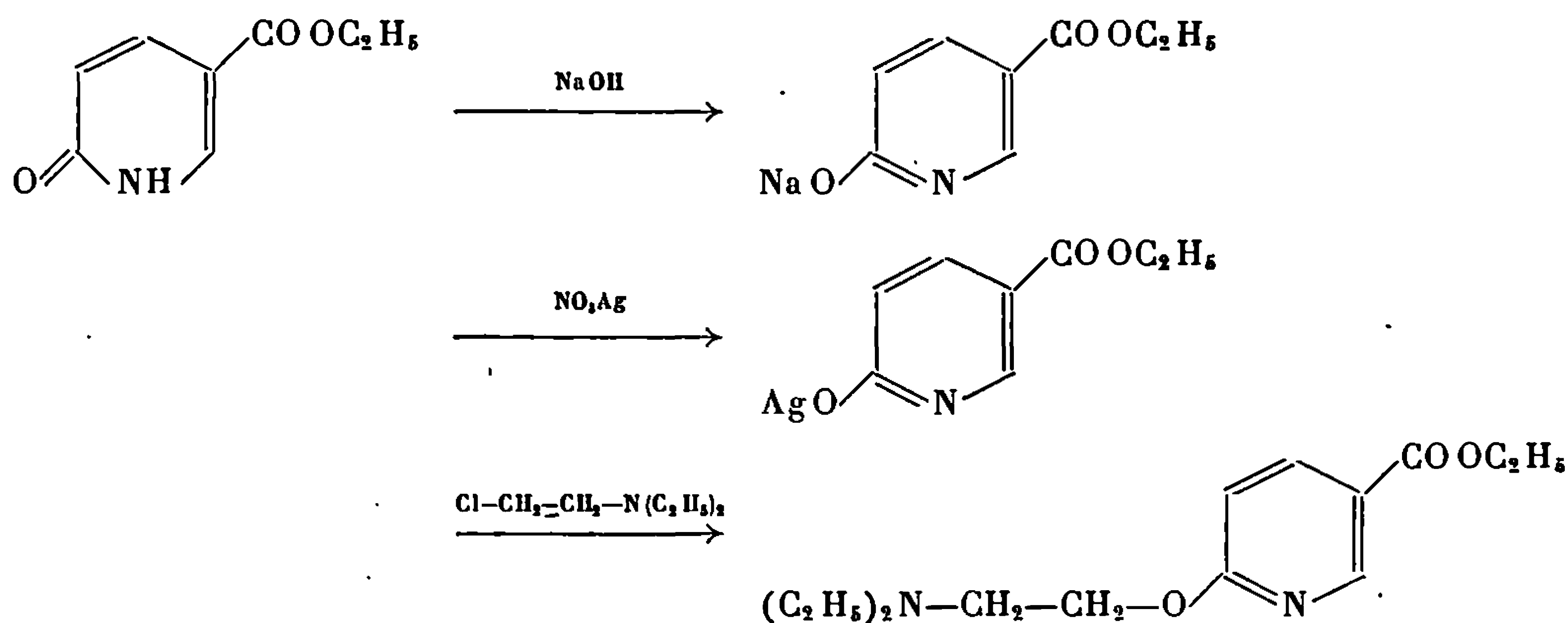
c. Ester hydroxy-2 nicotinique ([3]) : L'acide hydroxy-2 nicotinique est estérifié par chauffage à reflux dans un excès d'éthanol avec passage d'un courant d'acide chlorhydrique sec, pendant 6 h. F 149-150° (eau); Rdt 75 %.

2. *Fixation de la chaîne dialcoylaminoéthyle.* — En vue de la fixation d'une chaîne latérale sur l'atome d'oxygène placé en position 2 du cycle pyridinique, nous avons appliqué une méthode dérivée de celle que Pechmann ([4]) utilisait pour préparer les α-alcoxypyridines.

Les α-hydroxypyridines existent en équilibre avec la forme tautomérique α-pyridone.

Pechmann prépare le sel de sodium soluble par addition de la quantité calculée de soude aqueuse; ce sel est traité par le nitrate d'argent en solution aqueuse et l'énolate qui précipite est filtré et lavé.

L'énolate d'argent de l'ester hydroxy-2 nicotinique est préparé de manière identique à l'abri de la lumière, puis mis à réagir pendant 6 h à reflux du benzène avec un excès de chlorure de diéthylaminoéthyle.



On obtient l'ester diéthylaminoéthoxy-2 nicotinique. $É_{0,08}$ 133°, Rdt 95 %.

Analyse : calculé %, C 63,15; H 8,27; N 10,52; trouvé %, C 63,20; H 8,36; N 10,63.

DÉRIVÉS DE LA FONCTION CARBOXYLIQUE. — *Amide diéthylaminoéthoxy-2 nicotinique.* — Cet amide n'a pu être isolé par action directe de l'ammoniac sur l'ester diéthylaminoéthoxy-2 nicotinique.

Pour le préparer nous avons traité l'acide hydroxy-2 nicotinique par un excès de chlorure de thionyle, ce qui donne le chlorhydrate du chlorure d'acide. Ce dernier, mis en suspension dans le benzène et traité par un

excès d'ammoniac ([5]) conduit à l'amide hydroxy-2 nicotinique, F 333° (déc.) (eau).

Analyse : calculé %, C 52,12; H 4,34; N 20,28; trouvé %, C 51,89; H 4,28; N 20,19.

Cet amide est traité par la soude, puis par le nitrate d'argent, pour donner l'énolate d'argent qui, préparé et condensé à l'abri de la lumière avec le chlorure de diéthylaminoéthyle donne l'amide diéthylamino-éthoxy-2 nicotinique, F 136° (benzène).

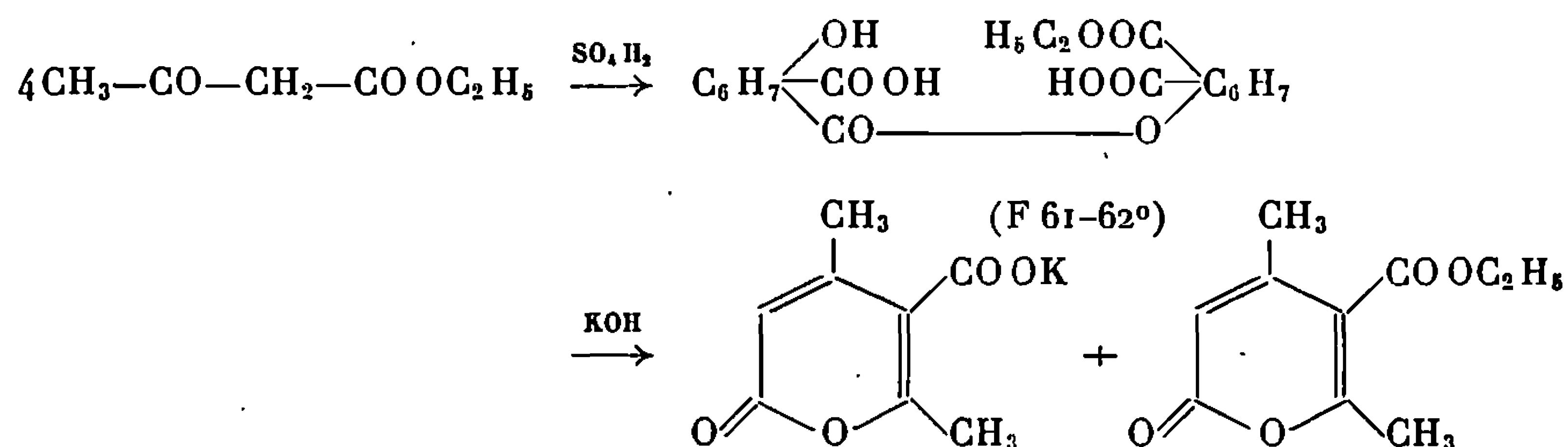
Analyse : calculé %, C 60,70; H 8,16; N 17,47; trouvé %, C 60,78; H 8,16; N 17,89.

Hydrazide diéthylaminoéthoxy-2 nicotinique. — On l'obtient par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'ester correspondant. F 88° (acétate d'éthyle); Rdt 70 %.

Analyse : calculé %, C 57,14; H 7,93; N 22,22; trouvé %, C 57,15; H 8,16; N 22,31.

ESTER DIÉTHYLAMINOÉTHOXY-2 DIMÉTHYL-4.6 NICOTINIQUE. — 1. *Ester hydroxy-2 diméthyl-4.6 nicotinique.* — Cet ester est préparé en deux étapes à partir de l'acétylacétate d'éthyle.

a. Isodéhydracétate d'éthyle ([6]) :

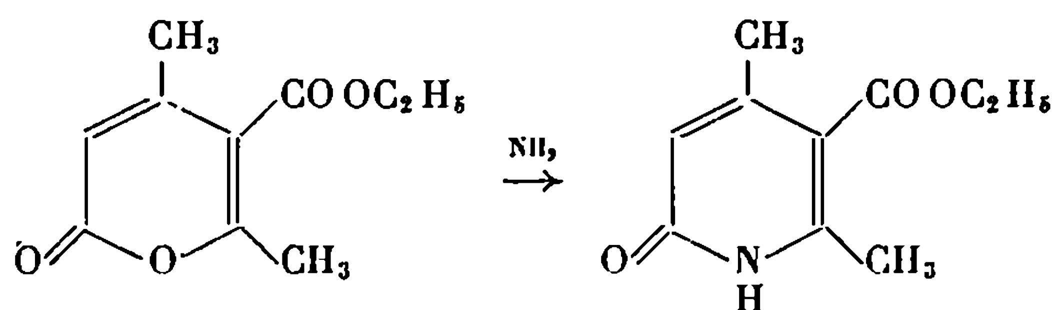


Par action de l'acide sulfurique sur l'acétylacétate d'éthyle pendant 15 jours à température ambiante et dilution avec trois volumes d'eau, on obtient un produit cristallisé (F 61-62°) qui, par traitement par la potasse alcoolique, donne l'ester isodéhydracétique et l'isodéhydracétate de potassium.

Nous avons remarqué que, par chauffage à reflux de ce même produit (F 61-62°) dans le benzène pendant 8 h, il se déposait un solide blanc identifié comme étant l'acide isodéhydracétique, en même temps que se produisait une élimination d'eau. Nous supposons avoir effectué une déshydratation du produit intermédiaire (F 61-62°).

La phase benzénique est concentrée et distillée sous pression réduite. On obtient l'ester isodéhydracétique ($É_{0,1}$ 124°; F 21-22°; Rdt 60 %), en proportion supérieure à celle d'acide isodéhydracétique isolé comme décrit ci-dessus. La déshydratation se poursuivrait donc au cours de la distillation.

b. Ester hydroxy-2 diméthyl-4.6 nicotinique :



L'ester isodéhydracétique chauffé à 160° avec passage d'un courant d'ammoniac pendant 5 h (7) donne l'ester hydroxy-2 diméthyl-4.6 nicotinique, F 137° (eau).

2. *Fixation de la chaîne dialcoylaminoéthyle.* — En opérant comme décrit précédemment pour l'ester hydroxy-2 nicotinique, on obtient l'ester diéthylaminoéthoxy-2 diméthyl-4.6 nicotinique. $É_{0,1}$ 126°.

Analyse : calculé %, C 65,30; H 8,84; N 9,52; trouvé %, C 64,99; H 8,88; N 9,98.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) H. von Pechmann, *Liebigs Annalen*, 264, p. 261.
(2) H. von Pechmann et W. Welsh, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 2384.
(3) W. H. Mills et S. T. Widdows, *J. Chem. Soc. London*, 93, n° 3, 1908, p. 1381.
(4) H. von Pechmann et O. Baltzer, *Chem. Ber.*, 24, 1891, p. 3144.
(5) G. Thuillier et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1791.
(6) A. Hantzsch, *Liebigs Annalen*, 222, 1884, p. 1.
(7) R. Anschutz, P. Bendix et W. Kerp, *Liebigs Annalen*, 259, p. 173.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation de composés indoliques par les hydroxyméthyl- et aminométhyl-phénols.* Note (*) de MM. **Michel Wakselman**, **Guy Decodts** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les réactions thermique ou acidocatalysée des *ortho-* et *para*-hydroxyméthyl-phénols et la réaction thermique des *ortho*-aminométhyl-phénols permettent d'introduire préférentiellement un radical *o-* ou *p*-hydroxybenzyle en position 3 de l'indole. Lorsque cette position est substituée il y a alcoylation en 2 ou en 1.

Les méthylène-quinones ortho 1 et para 2, formées par déshydratation thermique d'hydroxyméthyl-phénols ou désamination de bases de Mannich de phénols, se condensent avec les hydrocarbures éthyléniques [(1), (2)] et avec les éthers d'énol [(2), (3)] selon une réaction du type Diels-Alder (4). La déshydratation acidocatalysée des hydroxyméthyl-phénols produit des cations hydroxybenzyliques 3 et 4, formes protonées des méthylène-quinones, qui réagissent avec les hydrocarbures éthyléniques pour donner les mêmes produits finals (4).

Von Strandtmann a également observé une réaction du type Diels Alder dans le cas de la condensation des bases de Mannich des phénols avec les énamines (5).

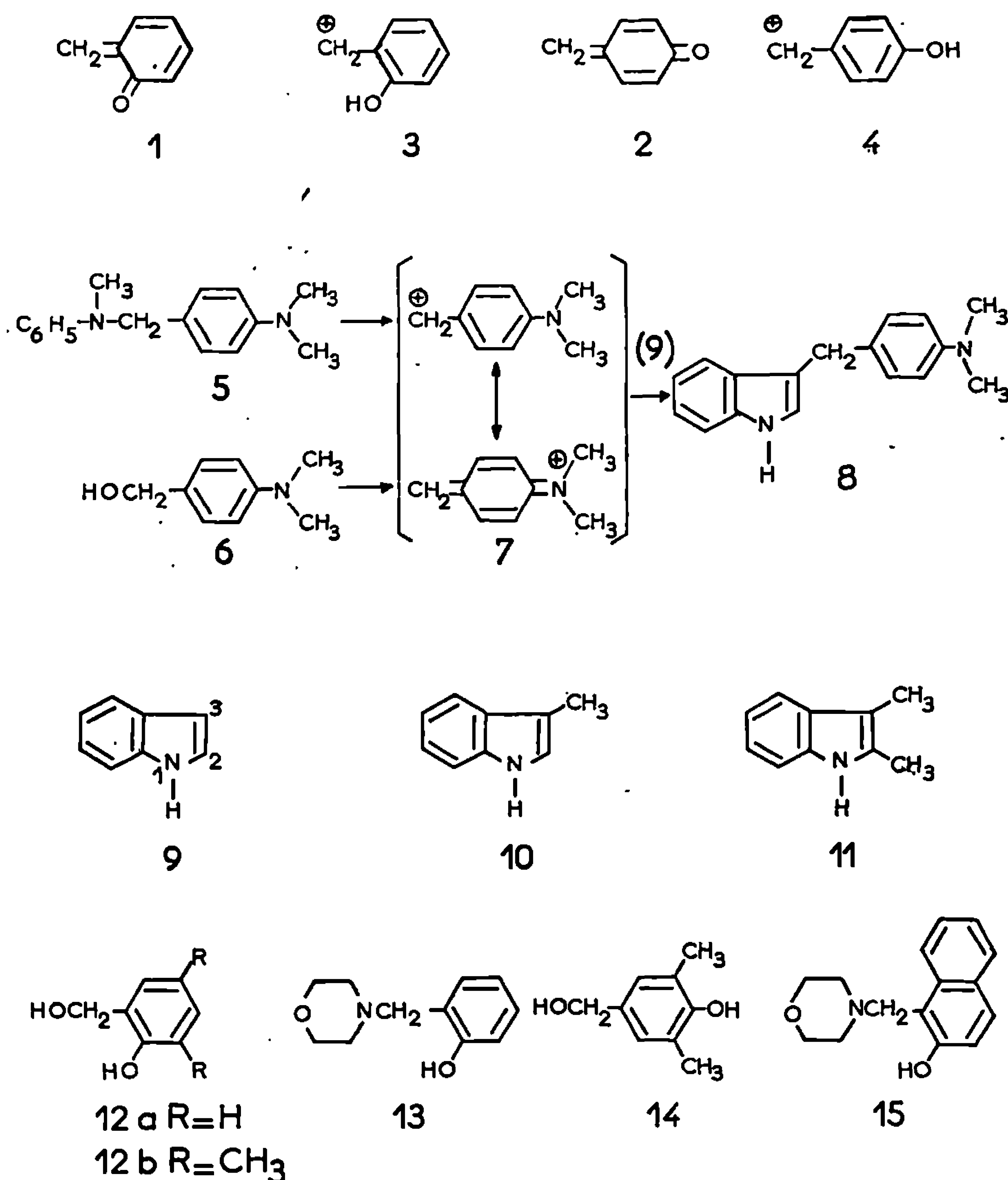
L'indole et les indoles substitués peuvent être considérés comme étant des énamines particulièrement stables. Leur alcoylation par les halogénures d'alcoyle est complexe et conduit à un mélange de dérivés polyalcoylés et d'indolénines (6). Celle de leurs sels magnésiens et sodiques s'effectue en 1 et en 3 dans une proportion dépendant du solvant et de l'halogénure employé (7). L'alcoylation de l'indole a lieu préférentiellement en position 3 lorsque l'agent alcoylant a un caractère cationique marqué tel que le tétracyanoéthylène (8), le benzoyl-3 acrylonitrile (9) ou dans le cas de l'alcoylation au moyen de la réaction de Mannich (6).

Pollak et Grillot (10) viennent de décrire l'obtention du produit 8 par traitement acide de l'indole en présence de l'amine 5, par l'intermédiaire probable du cation 7. Nous avons obtenu le même produit 8, avec un rendement de 80 %, en condensant l'alcool paradiméthyl-aminobenzylique 6 avec l'indole en présence de l'éthérate du trifluorure de bore.

D'une manière générale nous avons voulu étudier le comportement des hydroxyméthyl- et aminométhyl-phénols, générateurs de méthylène-quinones instables et très réactives (ou de leurs formes protonées 3 et 4) vis-à-vis de l'indole et de ses dérivés méthylés.

Pour cela nous avons fait réagir l'indole 9, le méthyl-3 indole 10 et le diméthyl-2.3 indole 11 avec les *ortho-* et *para*-hydroxyméthyl-phénols 12

et 14, à froid en présence d'éthérate de trifluorure de bore ou à chaud au bain d'huile à 170°C pendant 1 à 8 h. Les condensations avec les bases de Mannich de phénols 13 et 15 ont été effectuées en tube scellé à 190°C. Les produits ont été purifiés par chromatographie sur colonne de « Florisil ».



L'alcoylation en 3 est prédominante. C'est ainsi que nous obtenons avec l'indole les produits 16 *a*, 16 *b*, 17 et 18 avec des rendements de 30 à 80 % selon les cas, Lorsque la position 3 est substituée par un méthyle, le produit principal résulte d'une alcoylation en 2 (19) ou sur l'azote (20). Enfin dans le cas d'un dérivé indolique diméthylé en 2, 3 il y a évidemment alcoylation sur l'azote (21 et 22); nous n'avons pas isolé d'indolénines dans ces réactions.

La condensation thermique des hydroxyméthyl-phénols se fait avec de meilleurs rendements que celle des aminométhyl-phénols, car la déshydratation est plus facile que la désamination. Les analyses élémentaires,

Réactifs	Conditions	Produit	Durée (h)	Fusion (°C)	Rdt (%)
9 + 12 a	Δ	16 a	8		73
9 + 13	Δ	16 a	8	118,5	45
9 + 12 b	Δ	16 b	1		60
9 + 12 b	BF_3	16 b	8	113	20
9 + 14	BF_3	17	8	137	80
9 + 15	Δ	18	8	155	30
10 + 12 b	Δ	19	1	108	70
10 + 14	Δ	20	6	93	35 (a)
11 + 12 a	Δ	21	2,5	107	37
11 + 14	Δ	22	2,5	112	32

(a) 20 est accompagné d'un peu de produit d'alcoylation en 2.

les spectres infrarouge et R. M. N. sont en accord avec les structures proposées, confirmées dans deux cas par les spectres de masse, et feront l'objet d'une publication ultérieure. Par acétylation pyridinée ces produits conduisent à des monoacétates phénoliques.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) K. Hultzsch, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 275; *Angew. Chem.*, 60, 1948, p. 179.

(2) J. Brugidou et H. Christol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2688 et 1967, p. 1974.

([3]) M. MOREAU, R. LONGERAY et J. DREUX, Communication aux *Journées de Chimie organique*, Orsay, 26 septembre 1965.
([4]) M. WAKSELMAN et M. VILKAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1526.
([5]) M. VON STRANDTMANN, M. P. COHEN et J. SHAVEL, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3240; *Tetrahedron Letters*, 35, 1965, p. 3103.
([6]) W. C. SUMPTER et F. M. MILLER, *Heterocyclic Compounds with Indole and Carbazole Systems*, Interscience, 1954, p. 32 et 63.
([7]) B. CARDILLO, G. CASNATI et A. POCHINI, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3771; *La Chimica e l'Industria*, 49, 1967, p. 172.
([8]) W. E. NOLAND, W. C. KURYLA et R. F. LANGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6010.
([9]) M. COLONNA et L. MARCHETTI, *Gazzetta Chimica Italiana*, 96, 1966, p. 1175.
([10]) I. E. POLLAK et G. F. GRILLOT, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3101.

(*Laboratoire de Chimie organique biologique,*
Bât. 333, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse rapide et contrôle cinétique : cétolisation mixte par catalyse en milieu acidobasique.* Note (*) de MM. **Jacques-Emile Dubois** et **Pierre Fellmann**, présentée par M. Henri Normant.

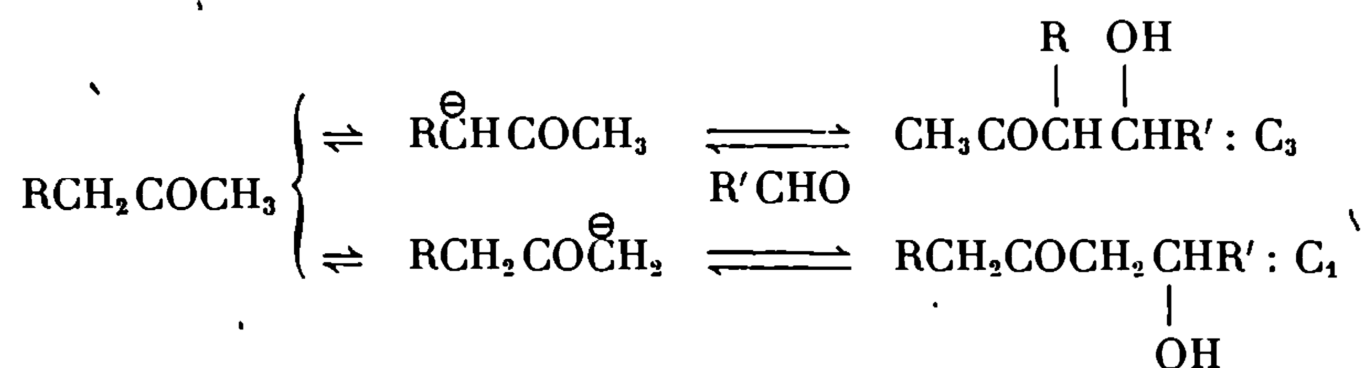
L'importance d'une période initiale très courte dans l'évolution des condensations cétoliques est mise en évidence. Sa connaissance est indispensable pour l'étude des problèmes d'orientation et la synthèse rapide de cétols par contrôle cinétique.

Nous avons pensé que les difficultés théoriques rencontrées pour rendre compte de la mobilité des protons en α et α' du carbonyle, en particulier dans les condensations hydroxycarbonyliques, proviennent surtout de la comparaison des structures des produits condensés obtenus par des synthèses dont les protocoles sont établis sans qu'il soit tenu compte du facteur temps.

Or dans les réactions types que nous avons choisies, l'aldolisation et la cétolisation, les schémas cinétiques complexes comportent des étapes d'échanges de proton dont on connaît maintenant le caractère de rapidité.

Les possibilités d'approche des cinétiques rapides et les progrès récents dans leur interprétation permettent de considérer plus théoriquement la réaction de condensation cétolique pour laquelle on ne connaissait que quelques cinétiques de modèles trop simples (1) ou des règles d'orientation résultant de synthèses trop classiques (2).

Dans la cétolisation mixte, condensation d'un aldéhyde avec une cétone, les cétols théoriquement possibles sont des isomères de constitution; on les désigne ici par C_1 et C_3 selon que la condensation s'est effectuée (*voir* schéma ci-dessous), soit sur le carbone le moins substitué C_1, soit sur le carbone le plus substitué C_3.



Le cétol C_3 peut exister sous deux formes diastéréoisomères et l'un de nous (3) a montré récemment que le composé thréo est formé de préférence lorsque la condensation est très rapide (— 20°C, 15 s, pour le couple cyclopentanone et acétaldéhyde).

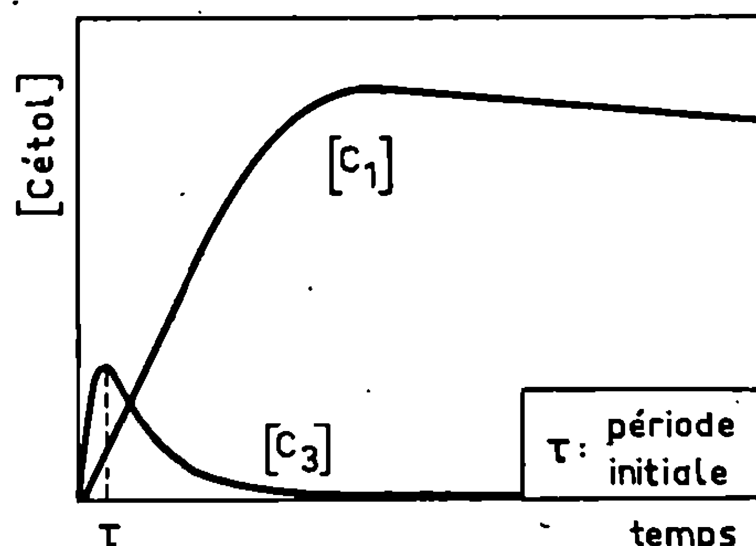
L'étude de l'évolution des concentrations des isomères C_1 et C_3 en fonction du temps a été effectuée au laboratoire, pour un certain nombre de réactions de cétolisation; la discussion de l'ensemble des résultats suppose la connaissance de telles courbes dont la morphologie apparaît variable.

On peut schématiser l'évolution en confrontant les proportions des

produits formés dans la période initiale (10^{-2} seconde à 2 minutes) et à l'équilibre. Ainsi la connaissance et la comparaison du rapport $[C_3]/[C_1]$ correspondant au contrôle cinétique $(C_3/C_1)_{cin}$ et au contrôle thermodynamique $(C_3/C_1)_{th}$ est suffisante. Comme pour le rapport de stéréosélectivité nous définirons ici un « rapport d'orientation » :

$$x = 100\,\frac{[C_3]-[C_1]}{[C_3]+[C_1]}.$$

Le signe de x rend compte de l'orientation préférentielle de la condensation.



Une étude systématique de $[C_3]/[C_1] = f(t)$, pour plusieurs systèmes « cétone + aldéhyde », autorise une observation générale résumée dans l'inégalité suivante :

$$\left(\frac{C_3}{C_1}\right)_{cin} > \left(\frac{C_3}{C_1}\right)_{th}$$

valable quelle que soit la forme de la courbe dans la période initiale.

Trois exemples, correspondant aux réactions de trois aldéhydes (propanal, méthyl-2 propanal et diméthyl-2.2 propanal) avec la butanone, permettent de préciser l'importance de l'orientation dans la phase initiale.

R'CHO.......	Et CHO.	i-PrCHO.	t-BuCHO.
x_{cin}	$>+50$	$+54$	$+30$
x_{th}	$+50$	-48	-100

Dans le cas de la condensation MeCOEt + MeCHO l'orientation est toujours favorable au composé C_3 et c'est dans les conditions de l'équilibre qu'il y a la plus forte proportion en composé C_1 ($C_1 = 25$ %, $C_3 = 75$ %). Pour la condensation MeCOEt + t-BuCHO le graphique schématique ci-dessous montre l'intérêt, sinon l'absolue nécessité, de contrôler la période initiale de la préparation si l'on désire synthétiser ou isoler le composé C_3, soit MeCOCH(Me) CHOHt-Bu.

En d'autres termes, l'étude de la cétolisation implique *la distinction d'une période initiale très courte* dans l'analyse cinétique et l'étude de la nature des produits en fonction du temps. Dans les exemples choisis on

peut certes obtenir les cétols C_1 et C_3 dans les phases cinétiques et thermodynamiques des réactions types 1 (EtCHO) et 2 (*i*-Pr CHO), mais les meilleures conditions de séparation de C_1 et C_3 supposent des choix à préciser pour l'établissement du protocole de synthèse. Par contre, dans la réaction 3 (*t*-Bu CHO) exemple limite, l'étude de la période initiale permet d'infirmer les conclusions théoriques, ainsi que celles relatives à la synthèse, et qui résulteraient de l'examen des produits formés au-delà d'une période initiale de quelques minutes. La seule chance d'obtenir la triméthyl-3.5.5 hexanol-4 one-2 suppose une synthèse aussi rapide que possible dans des conditions expérimentales dictées par le contrôle cinétique.

Les rôles du *rapport d'orientation* et du *rapport de stéréosélectivité* sont donc très importants dans cette période initiale courte; la connaissance de la nature des produits obtenus, isomères de constitution et diastéréoisomères est indispensable, soit pour la compréhension des mécanismes, soit pour les synthèses. Les études en cours portent sur la cinétique des étapes rapides et la dépendance des rapports de stéréosélectivité et d'orientation (cinétique et thermodynamique) des conditions de structure et de milieu.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) M. R. F. Ashworth et J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 147; R. P. Bell et P. T. Mc Tigue, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2983.

(2) R. Luft, *Ann. Chim.*, [13], 4, 1959, p. 745.

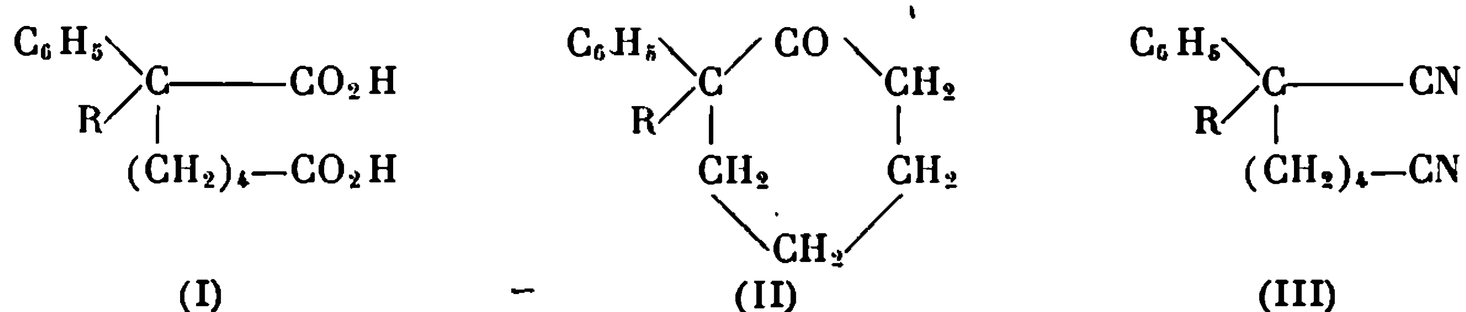
(3) J. E. Dubois et M. Dubois, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4215.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides piméliques α-phénylés α-substitués et les cyclohexanones correspondantes.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur** et Mmes **Cécile Neveu** et **Évelyne Marchand**, présentée par M. Henri Normant.

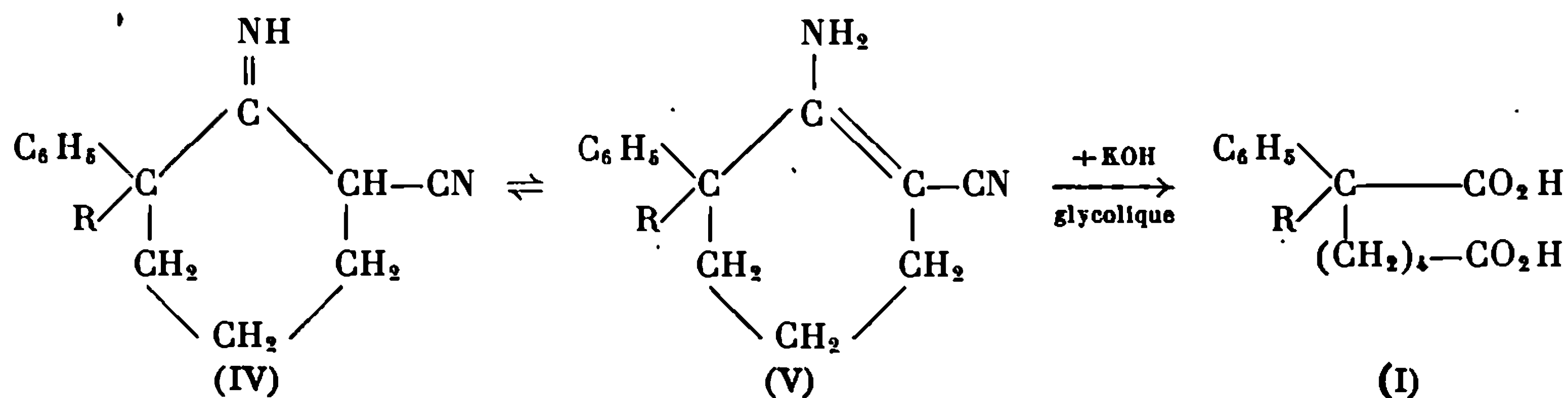
Description des modes de passage des dinitriles piméliques α-phénylés α-substitués aux acides piméliques et aux cyclohexanones correspondants ainsi qu'à leurs principaux dérivés. La description de quelques diacides nouveaux du type subérique α, α, α', α'-tétrasubstitué est également donnée.

Dans une Note précédente (1) nous avons indiqué comment, en nous basant sur les travaux effectués par l'un d'entre nous en collaboration avec J. Rabadeux [(2), (3)], concernant les acides adipiques α-phénylés α-substitués et les cyclopentanones correspondantes, on pouvait concevoir la préparation, par un processus analogue, d'acides piméliques α-phénylés α-substitués (I) et des cyclohexanones qui leur correspondaient (II) :



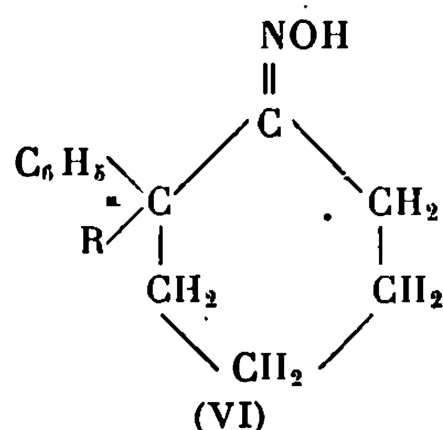
C'est ainsi que nous avons donné le mode d'obtention des dinitriles disubstitués du type (III), mais il restait à indiquer comment on pouvait passer de ces derniers aux dérivés (I) ou (II).

Ainsi qu'il est relaté dans les travaux ci-dessus cités, le meilleur processus est non pas de saponifier par la potasse glycolique les dinitriles (III), mais auparavant de les cycliser, en milieu benzénique sous l'influence de $NaNH_2$, en cyclocyanoimines (IV) qui possèdent plus vraisemblablement une structure d'èneamines (V) et de passer ensuite de ces produits de cyclisation aux diacides (I) par saponification glycolique qui s'effectue alors avec de bons rendements.

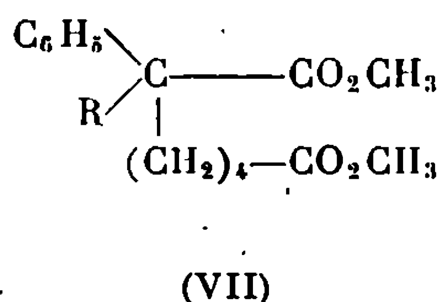


D'autre part, les cyclocyanoimines qu'elles soient sous la forme (IV) ou (V), traitées par l'acide sulfurique en milieu acétique sont assez rapidement hydrolysées et décarboxylées en cyclohexanones α, α-disubstituées (II). On peut donc à partir uniquement des dinitriles (III), par l'application de l'un ou l'autre des processus obtenir, soit les diacides (I), soit les cyclohexanones (II), sans qu'on soit obligé pour ces dernières de passer par les diacides. Du reste, ainsi que l'un de nous l'a déjà démontré pour l'acide α, α-diphénylpimélique ([7]), il est toujours possible de traiter les diacides (I) à une température suffisamment élevée par de l'anhydride acétique pour les transformer, avec décarboxylation, en cyclohexanones disubstituées (II).

Ainsi, par les techniques ci-dessus décrites, il nous a été possible de préparer tout d'abord les cyclocyanoimines ou èneamines de structure (IV) ou (V), correspondant aux radicaux $R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11} et $C_6H_5CH_2$. Puis à partir de celles-ci nous avons obtenu toutes les cyclanones correspondantes, dont certaines avaient déjà été préparées par d'autres méthodes [([4]), ([5])] et qui ont pu être aisément caractérisées par la formation d'oximes (VI) :



(VI)



(VII)

De même, à partir de ces mêmes dérivés (IV) ou (V), nous avons pu isoler par saponification glycolique, avec des rendements très acceptables (sauf pour $R = C_6H_5CH_2$), tous les diacides (I) correspondant à ces

TABLEAU I.

R.	Cyanocycloimines (IV) ou phényl-3 alkyl-3 cyano-1 amino-2 cyclohexènes-1 (V). Formule brute.	F (°C).	Phényl-2 alkyl-2 cyclohexanones (II). Formule brute.	É (°C/mm Hg) ou F (°C).	Rdt % (**).	Oximes (VI). Formule brute.	F (°C).
C_2H_5	$C_{15}H_{18}N_2$	135 (*)	$C_{14}H_{18}O$	153/13 ([4]), ([5])	85	$C_{14}H_{19}ON$	154
n-C_3H_7	$C_{16}H_{20}N_2$	105	$C_{15}H_{20}O$	164/13 ([5])	83	$C_{15}H_{21}ON$	132
n-C_4H_9	$C_{17}H_{22}N_2$	81	$C_{16}H_{22}O$	174–176/13	75	$C_{16}H_{23}ON$	110
n-C_5H_{11}	$C_{18}H_{24}N_2$	63	$C_{17}H_{24}O$	182–185/13	75	$C_{17}H_{25}ON$	106
$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{20}N_2$	150	$C_{19}H_{20}O$	F 90 ([5])	85	$C_{19}H_{21}ON$	192

(*) 136–137 ([4]).
(**) Calculé à partir de (IV) ou (V).

mêmes radicaux. Pour chacun de ces diacides nous avons pu aisément préparer leurs diesters diméthyliques (VII), d'abord par estérification préalable par CH_3OH de l'une des fonctions acides, puis par salification sodique de l'autre fonction et action finale du sulfate de méthyle.

On trouvera aux tableaux I et II toutes les indications utiles relatives à ces divers produits.

TABLEAU II.

Acides phényl-2 alkyl-2 piméliques.

R.	Diacides libre (I). Formule brute.	F (°C).	Rdt % (*).	Diméthylesters (VII). Formule brute.	É (°C/mm Hg).	Rdt % (**).
C_2H_5	$C_{15}H_{20}O_4$	130	52	$C_{17}H_{24}O_4$	160–162/1	40
n-C_3H_7	$C_{16}H_{22}O_4$	104–105	55	$C_{18}H_{26}O_4$	170–171/1	40
n-C_4H_9	$C_{17}H_{24}O_4$	118	38	$C_{10}H_{28}O_4$	166–170/0,5	32
n-C_5H_{11}	$C_{18}H_{26}O_4$	105–106	33	–	–	–
$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{22}O_4$	142	10	–	–	–

(*) Calculé à partir de (IV) ou (V).
(**) Calculé à partir de (I).

Signalons pour terminer que nous avons également tenté la saponification par la potasse glycolique des dinitriles α, α'-diphényl α, α'-dialkylsubériques (VIII), qui se forment conjointement aux dinitriles (III) lors de la préparation de ces derniers et que nous avions isolés au cours de ce travail. Cette hydrolyse conduit relativement facilement aux acides subériques tétrasubstitués attendus (IX) dont on trouvera au tableau III les constantes.

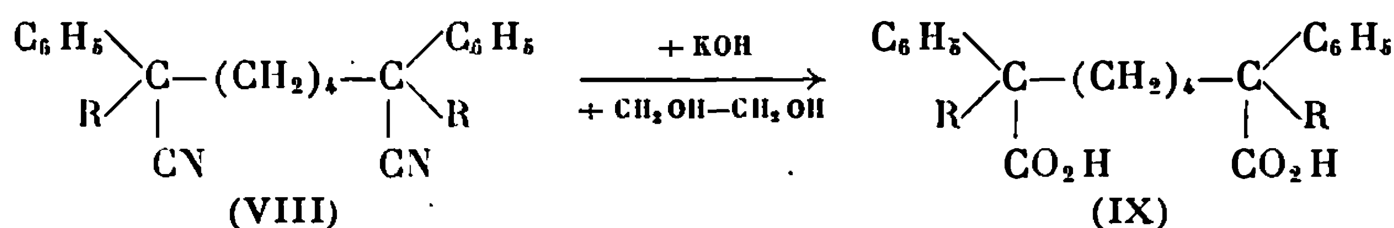


TABLEAU III.

Acides diphényl-2.7 dialkyl-2.7 subériques (IX).

R.	Formule brute.	F (°C).
C_2H_5	$C_{24}H_{30}O_4$	200–201 [6]
n-C_3H_7	$C_{26}H_{34}O_4$	248
n-C_4H_9	$C_{28}H_{38}O_4$	223
n-C_5H_{11}	$C_{30}H_{42}O_4$	189
$C_6H_5CH_2$	$C_{34}H_{34}O_4$	302 [6]

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR, C. NEVEU et E. MARCHAND, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1503.

([2]) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. RABADEUX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5524.
([3]) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. RABADEUX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1395.
([4]) S. S. KULP, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1981.
([5]) T. TAKAHASHI, M. HORI et K. OKAMURA, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 10909.
([6]) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2762.
([7]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1263.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énolates magnésiens halogénés II* ([1]). *Dichloro*-4.4 *éthoxy*-1 *hydroxy*-1 *butanediène*-1,3; *sel de magnésium*. Note (*) de MM. **Bertrand Castro** et **Jean Villiéras**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du chlorure d'isopropylmagnésium sur le γ, γ, γ-trichlorocrotonate d'éthyle à — 78° dans le THF conduit à la formation d'un énolate magnésien d'ester :

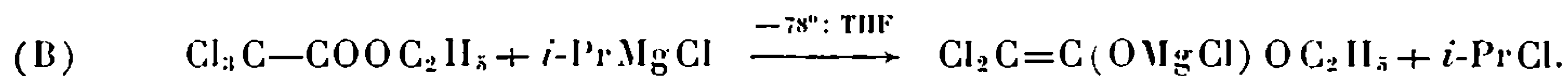

$Cl_2C{=}CH{-}CH{=}C(OMgCl)\,OC_2H_5$.

Ce réactif stable à température ambiante permet la synthèse de dichloro-4.4 butène-3 oates d'éthyle monosubstitués en 2.

La réactivité des magnésiens vis-à-vis des esters diminue considérablement à basse température. Par contre, l'échange chlore-magnésium est très facile, en particulier sur un groupement Cl_3C— porteur d'un substituant à effet -I ou -E.

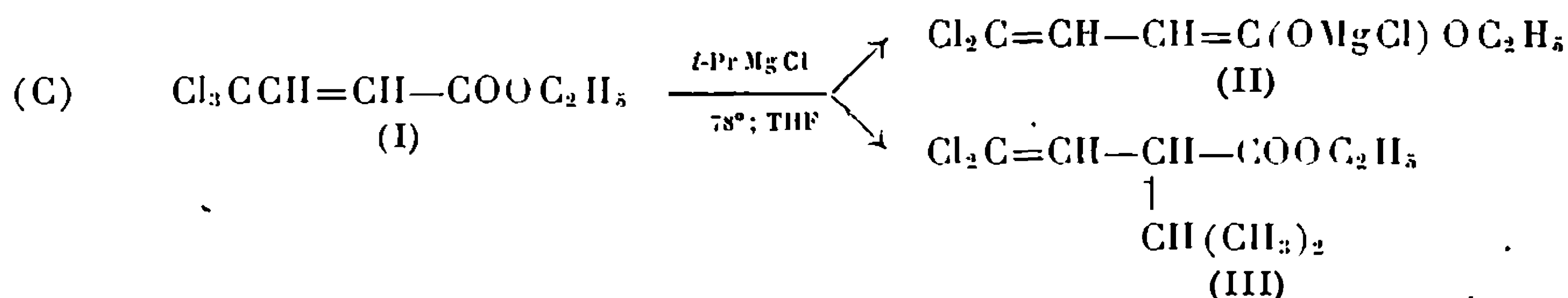
Cet échange, déjà possible avec le chloroforme devient très rapide avec CCl_4 (effet -I du chlore supplémentaire) [réaction (A)] ([2]) ou avec CCl_3COOEt (effet -E du groupement carbéthoxy) [réaction (B)] ([1]).

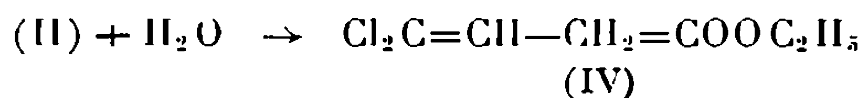

(A) $CCl_4 + i\text{-}PrMgCl \xrightarrow{-110^\circ;\ THF} CCl_3MgCl + i\text{-}PrCl$;


(B) $Cl_3C{-}COOC_2H_5 + i\text{-}PrMgCl \xrightarrow{-78^\circ;\ THF} Cl_2C{=}C(OMgCl)\,OC_2H_5 + i\text{-}PrCl$.

Nous avons montré que dans la réaction (B), l'atome de magnésium est coordonné à l'oxygène pour former un énolate; de ce fait, cet énolate ne présente plus de caractère carbénoïde, en particulier, il est stable à température ambiante.

Nous examinons présentement le cas du *trans* γ, γ, γ-trichlorocrotonate d'éthyle (I). La réaction avec le chlorure d'isopropylmagnésium effectuée à — 78° dans le THF conduit à l'énolate conjugué (II) accompagné du produit (III), résultat d'une S_N2' de l'un des chlores.


(C) $Cl_3CCH{=}CH{-}COOC_2H_5$ (I) $\xrightarrow[78^\circ;\ THF]{i\text{-}PrMgCl}$ $Cl_2C{=}CH{-}CH{=}C(OMgCl)\,OC_2H_5$ (II) + $Cl_2C{=}CH{-}CH(CH(CH_3)_2){-}COOC_2H_5$ (III)


$(II) + H_2O \rightarrow Cl_2C{=}CH{-}CH_2{=}COOC_2H_5$ (IV)

Après hydrolyse, on isole (III) et (IV) avec des rendements de 12 et 76 % respectivement.

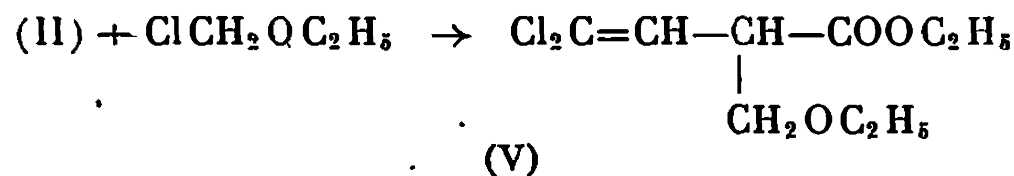
Le mécanisme de formation des énolates a été discuté dans notre premier Mémoire. Notons que l'une des trois possibilités envisagées (intervention d'un état de transition à six centres) est ici exclue du fait de l'éloignement des groupes CCl_3 et $COOC_2H_5$ ainsi que de la structure *trans* de l'ester (I).

Réactif.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt %.
H_2O	$CCl_2=CH—CH_2—COOC_2H_5$ (*)	92-93/19	1,4613₂₄ → $1{,}4613_{24}$	76
	$CCl_2=CH—CH(CH(CH_3)_2)—COOC_2H_5$ (**)	110/19	$1{,}4608_{23}$	12
CH_3OCH_2Cl	$CCl_2=CH—CH(CH_2OCH_3)—COOC_2H_5$	75-76/0,6	$1{,}4630_{23}$	60
$C_2H_5OCH_2Cl$	$CCl_2=CH—CH(CH_2OC_2H_5)—COOC_2H_5$	124/18	$1{,}4596_{22}$	55
CH_3CH_2CHO	$CCl_2=CH—CH(CHOH—C_2H_5)COOC_2H_5$	92-93/0,5	$1{,}4762_{23}$	71
CH_3COCH_3	$CCl_2=CH—CH(C(OH)(CH_3)_2)—COOC_2H_5$	93-94/1,5	$1{,}4728_{23}$	49
$(CH_3CO)_2O$	$CCl_2=CH—CH(CO—CH_3)—COOC_2H_5$	–	$1{,}4880_{24}$	24
$(nC_3H_7CO)_2O$	$CCl_2=CH—CH(CO{n}C_3H_7)—COOC_2H_5$	81/0,6	$1{,}4866_{23}$	44
$HCOOCH_3$	Pas de réaction Après hydrolyse donne (IV)	–	–	0
$O=C(OC_2H_5)_2$	$CCl_2=CH—CH(COOC_2H_5)_2$	65/0,15	$1{,}4622_{23}$	25

(*) Constante physiques et spectres R. M. N. identiques à ceux publiés par Ray et Vessière (4).

(**) Ce produit est toujours obtenu avec un rendement voisin de 12 % à côté du produit de condensation.

L'énolate magnésien (II), stable à température ambiante, a été condensé avec plusieurs réactifs électrophiles; par exemple :


$$(II) + ClCH_2OC_2H_5 \rightarrow Cl_2C=CH—CH(CH_2OC_2H_5)—COOC_2H_5 \quad (V)$$

Comme pour l'hydrolyse, le centre réactif est toujours le carbone 2. On obtient des termes de la série dichlorovinylacétique substitué en 2. Le même comportement est bien connu dans le cas des énolates sodiques conjugués (3).

Cependant, la réaction s'arrête ici sélectivement à la monoalcoylation. En effet, l'arrachement d'un proton en 2 sur les produits (V) n'est pas possible dans les conditions de réactions. Pour cette même raison, nous n'observons pas de reconjugaison des produits.

Les condensations effectuées sont consignées dans le tableau. Les spectres infrarouges, de R. M. N. et les analyses centésimales sont en accord avec les structures proposées.

L'étude des facteurs régissant la compétition des réactions d'échange et de substitution SN'_2 [réaction (C)] est en cours.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) J. Villiéras et B. Castro, Mémoire, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) J. Villiéras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1520.

(3) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, New-York, 1965, p. 192; H. E. Zimmermann, dans P. de Mayo, *Molecular Rearrangement*, Interscience Publ., New-York, 1963.

(4) J. Ray et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 269.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,*
Laboratoire de Synthèse organique,
Sorbonne, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Origine des différences trouvées par la méthode à l'orcinol dans la teneur en hexoses du fibrinogène et de la fibrine* (1). Note (*) de M. **Laszlo Mester**, Mme **Lenke Szabados** et Mlle **Rotraut Gollwitzer** (2), présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La différence trouvée par la méthode à l'orcinol dans la teneur en hexoses du fibrinogène et de la fibrine n'est pas la conséquence d'une libération d'hexoses, mais elle est due à l'influence du tryptophane libéré au cours de l'hydrolyse qui précède la réaction avec l'orcinol.

Le dosage des hexoses par l'orcinol dans les glycoprotéines pose des problèmes surtout si le taux d'hexoses est relativement faible (3). Ces difficultés sont dues d'une part à la formation de substances mélanoïdiques colorées à la suite de l'interaction des glucides et des acides aminés au cours de l'hydrolyse qui précède la réaction, ou même au cours de la réaction, si elle est appliquée directement aux glycoprotéines. D'autre part, la présence de certaines substances, surtout celle du tryptophane, peut changer considérablement les taux d'hexoses trouvés à l'orcinol.

Toutes ces difficultés sont encore plus accentuées, s'il s'agit de comparer deux glycoprotéines d'une teneur en hexoses similaire, mais de solubilité différente comme le fibrinogène et la fibrine. Dans ce dernier cas le problème est particulièrement intéressant, car le dosage des hexoses par l'orcinol, précédé par une hydrolyse acide, suggère une libération d'hexoses au cours de la transformation du fibrinogène en fibrine [(4), (5), (6)]. En effet les teneurs en hexoses trouvées par cette méthode sont de 10 à 20 % plus basses pour la fibrine, que pour un fibrinogène de même origine, ce qui a donné suite à diverses hypothèses [(7) à (10)]. Pourtant les faits rapportés par diverses équipes [(11) à (17)] prouvent d'une manière univoque qu'il n'y a pas de libération d'hexoses lors de la coagulation.

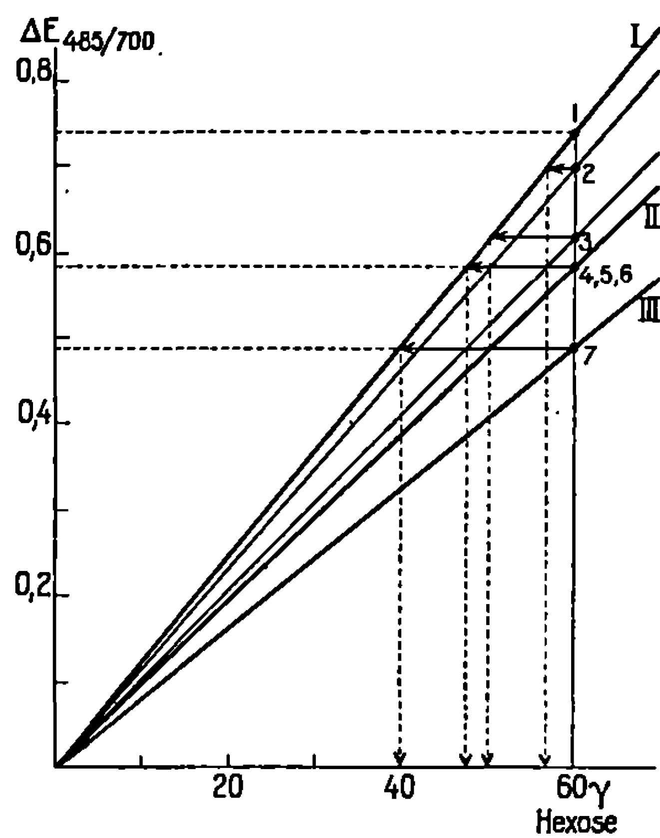
Au cours d'une étude approfondie du problème nous sommes arrivés à la conclusion, qu'au lieu d'une libération d'hexoses il s'agit plutôt d'une diminution apparente du taux d'hexoses dans le cas de la fibrine pour des raisons qui seront exposées ci-dessous.

Hörmann et Gollwitzer (3) ont démontré qu'au cours du dosage des hexoses dans les glycoprotéines par la méthode à l'anthrone il y a une longueur d'onde notamment à 585 mμ, dite point isosbestique, où les valeurs en hexoses sont indépendantes de la présence du tryptophane même en quantités variables. En revanche, on ne retrouve pas un tel point, si le dosage des hexoses est effectué par l'orcinol.

Les graphiques du tableau I nous montrent la diminution progressive de l'extinction sous l'influence de quantités croissantes de tryptophane, par exemple $\Delta E = 0{,}720$ pour 60 γ D-mannose pur (point 1 sur le gra-

phique I), ΔE = 0,580 pour un mélange de D-mannose/tryptophane 1 : 2,2 contenant 60 γ D-mannose (point 6 sur le graphique II) et ΔE = 0,485 pour un mélange de D-mannose/tryptophane 1 : 2,5 contenant aussi 60 γ D-mannose (point 7 sur le graphique III). Si l'on ne tient pas compte de la présence du tryptophane, et si l'on considère les extinctions comme provenant de D-mannose seul, on obtient des taux d'hexoses diminués de 20 % pour le mélange de D-mannose/tryptophane 1 : 2,2 (*voir* point 6), et de 33 % pour le mélange de D-mannose/tryptophane 1 : 2,5 (*voir* point 7).

TABLEAU I.



Légende du Tableau I.

Dosage des hexoses à l'orcinol.

	Anthrone.		Orcinol.		Diminution apparente.	
	γ.	%.	γ.	%.	γ.	Δ %.
1. Mannose	60	–	60	–	0	0
2. Fibrinogène ([a]) (après hydrolyse)	60	1,68	57	1,59	3	5
3. Fibrine ([b]) (après hydrolyse)	60	1,72	50	1,51	10	17
4. Fibrinogène ([a]), ([c]) (directe)	60	1,74	49	1,43	11	18
5. Fibrine ([b]), ([c]) (directe)	60	1,80	49	1,48	11	18
6. Mannose/tryptophane (rapport mol. 1 : 2,2)	60	–	48	–	12	20
7. Mannose/tryptophane (rapport mol. 1 : 2,5)	60	–	40	–	20	33

([a]) Bovin, coag. 98,2 %.

([b]) Obtenue à partir de ([a]).

([c]) Dosages effectués sur des échantillons séchés sous vide, pulvérisés et gonflés dans l'eau pendant 12 h.

Pour obtenir des valeurs correctes, il faut se servir de témoins dans lesquels le rapport hexoses au tryptophane correspond exactement au rapport hexoses/tryptophane de l'échantillon analysé, sinon on obtient des valeurs sensiblement inférieures. Ainsi les taux d'hexoses d'un échantillon de fibrinogène (point 4) et d'un échantillon de fibrine (point 5) de même origine sont respectivement de 1,43 et de 1,48 % si les résultats du dosage par l'orcinol ont été rapportés sur le graphique du D-mannose pur, au lieu de 1,74 et 1,80 % trouvés par la méthode à l'anthrone, ce qui correspond à une diminution apparente des taux d'hexoses de 18 %. Cette diminution apparente des quantités d'hexoses peut être même plus accentuée suivant les conditions dans lesquelles le dosage à l'orcinol a été effectué [(12), (18)].

Si la réaction avec l'orcinol est précédée par une hydrolyse acide, le tryptophane peut être partiellement ou complètement détruit au cours de cette opération, ce qui changera sensiblement les teneurs en hexoses obtenues par la méthode à l'orcinol.

Dans les conditions de l'hydrolyse selon Szára et Bagdy (5) (hydrolyse par H_2SO_4-N pendant 8 à 12 h), on trouve très peu de tryptophane après hydrolyse du fibrinogène [hexoses/tryptophane (rapport mol.) 1 : 0,25 au lieu de 1 : 2,2], tandis que dans l'hydrolysat de la fibrine on retrouve la presque totalité du tryptophane (hexoses/tryptophane 1 : 2 au lieu de 1 : 2,2). Dans le premier cas (fibrinogène) notamment, la glycoprotéine soluble est vite hydrolysée et pendant la longue période de chauffage le tryptophane est presque complètement détruit (10). Au contraire dans le deuxième cas (fibrine), l'hydrolyse de la glycoprotéine insoluble n'intervient que successivement et surtout à la fin de la période de chauffage, ce qui explique que le taux de tryptophane subit seulement de faibles changements.

Dans les conditions précisées par les auteurs cités ci-dessus, la teneur en hexoses du fibrinogène déterminée par l'orcinol après hydrolyse acide montre seulement une faible diminution de l'ordre de 5 % (point 2). Au contraire, la teneur en hexoses de la fibrine déterminée dans les mêmes conditions, présente une diminution apparente de l'ordre de 17 % (point 3) si l'extinction est rapportée sur le graphique du D-mannose pur. Ainsi, après comparaison des teneurs en hexoses du fibrinogène et de la fibrine, on a l'impression que ce dernier contient moins d'hexoses.

Il y a certainement d'autres facteurs qui interfèrent avec le dosage des hexoses par l'orcinol dans les glycoprotéines mais l'influence du tryptophane est sans doute décisive, si l'on veut interpréter les différences dans la teneur en hexoses du fibrinogène et de la fibrine enregistrées au cours des dosages par l'orcinol après une hydrolyse acide.

Les conclusions tirées de l'exemple du fibrinogène et de la fibrine sont applicables à toutes les glycoprotéines et permettront éventuel-

lement d'éviter d'autres erreurs au cours du dosage des hexoses par l'orcinol.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) Avec le concours des National Institutes of Health, Bethesda, Md., U. S. A. (Grant n° H-6926).

(2) Stagiaire de Max-Planck Institut für Eiweiss-und Lederforschung, Munich.

(3) H. Hörmann et R. Gollwitzer, *Ann.*, 655, 1962, p. 178.

(4) K. Laki, *in* J. E. Flynn, *Blood clotting and Allied Problems*, New York, Josiah Macy Jr, Foundation Publications, 1951, p. 217.

(5) S. Szára et D. Bagdy, *Biochim. Biophys. Acta*, 11, 1953, p. 313.

(6) B. Blombäck, *Arkiv Kemi*, 12, 1958, p. 99.

(7) K. Laki et N. Chandrasekhar, *Nature*, 197, 1963, p. 1267.

(8) N. Chandrasekhar, A. Osbahr et K. Laki, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 15, 1964, p. 182.

(9) K. Laki et J. A. Gladner, *Phys. Rev.*, 44, 1964, p. 127.

(10) N. Chandrasekhar, L. Warren, A. Osbahr et K. Laki, *Biochem. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 337.

(11) L. Mester, E. Moczar, G. Vass et L. Szabados, *Path. Biol.*, 13, 1965, p. 540.

(12) H. M. Tylor, *Nature*, 210, 1966, p. 1045.

(13) A. Rosenberg et R. H. Carman, *Nature*, 204, 1964, p. 994.

(14) H. Hörmann et R. Gollwitzer, *Hoppe Seyler's Z.*, 346, 1966, p. 21.

(15) L. Mester, L. Szabados et R. Gollwitzer, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1382.

(16) L. Mester, E. Moczar, G. Vass et L. Szabados, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2342.

(17) V. Raisys, J. Molnar et R. J. Winzler, *Arch. Biochem.*, 113, 1966, p. 457.

(18) R. J. Winzler, *Methods. Biochem. Anal.*, 2, 290, Interscience Publ., New York, 1958.

(19) Les dosages du tryptophane ont été effectués par Mlle C. Gros à l'Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation de dérivés non symétriques du tréhalose : o-méthanesulfonyl-6 tréhalose, o-p-toluènesulfonyl-6 tréhalose et monoanhydro-3.6 tréhalose.* Note (*) de Mlle **Édith Guilloux** et M. **François Percheron**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les auteurs décrivent la préparation, la purification et l'établissement de la structure de trois dérivés non symétriques du tréhalose : le *o*-méthanesulfonyl-6 tréhalose obtenu pour la première fois à l'état pur; l'*o-p*-toluènesulfonyl-6 tréhalose et le monoanhydro-3.6 tréhalose, composés nouveaux.

Le tréhalose, ou α-D-glucopyranosido-(1 → ← 1) α-D-glucopyranoside (I) est rencontré chez de nombreuses espèces animales ou végétales. Seuls quelques-uns de ses dérivés non symétriques (c'est-à-dire substitués sur un seul des restes glucopyranosides) sont connus : tréhalose-6 phosphate [1], o-méthanesulfonyl-6 tréhalose [2], amino-2 désoxy-2 tréhalose [3], oxo-3 tréhalose [4]. Nous-mêmes avons obtenu précédemment par voie biochimique l'α-D-galactosido-(1 → 6) tréhalose [5]. Ayant préparé l'o-méthanesulfonyl-6 tréhalose selon la technique d'Helferich [2], nous avons constaté que le corps décrit par cet auteur en 1941 est en réalité un mélange de tréhalose et des dérivés mono et diméthanesulfonyl en 6. Nous donnons ci-dessous un procédé différent permettant l'obtention du dérivé monosubstitué pur, et nous indiquons également la préparation de deux nouveaux dérivés non symétriques. Ces produits sont destinés à étudier le mode d'action de la tréhalase.

La difficulté de leur préparation réside dans le fait que les réactions d'estérification de corps polyhydroxylés ne sont pas univoques, mais conduisent toujours à des mélanges d'esters, difficilement cristallisables, et dont le fractionnement s'est révélé fort délicat.

o-méthanesulfonyl-6 tréhalose (mésyl-6 tréhalose) (II).

A une solution de tréhalose anhydre dans la pyridine, refroidie à —20°, on ajoute goutte à goutte, sous agitation continue, du chlorure de mésyle (1,5 mole pour 1 mole de tréhalose). Après repos de 24 h à —20°, le milieu réactionnel est traité par un excès de chloroforme; le précipité obtenu, lavé au chloroforme, et séché sous vide, conduit à un sirop qui se révèle, à la chromatographie sur papier, être un mélange de tréhalose, de monomésyl-tréhalose et de traces de dimésyl-tréhalose. La purification est effectuée, sans passer par les dérivés acétylés, par chromatographie préparative sur papier, avec le solvant : isopropanol, méthyléthylcétone, acétate d'éthyle, *n*-butanol, eau (6 : 5 : 3 : 2 : 5 vol). Après élution par l'eau des zones du papier où est localisé le monomésyltréhalose, on obtient, par lyophilisation, ce dérivé sous forme d'une poudre blanche, hygroscopique, insoluble dans les solvants organiques. Il est homogène à la chromatographie sur papier avec plusieurs systèmes solvants différents; les essais de cristal-

lisation sont demeurés infructueux; $(\alpha)_D^{20} + 131°$ (eau, $c = 0{,}3\,\%$). La teneur en soufre correspond bien à celle d'un dérivé monomésylé; pour $C_{13}H_{24}O_{13}S$: calculé %, S 7,62; trouvé %, S 7,39.

L'analyse, par chromatographie sur papier, de l'hydrolysat du produit méthylé, y révèle la présence de quantités sensiblement équivalentes de tétra-o-méthyl-2.3.4.6 glucose et de tri-o-méthyl-2.3.4 glucose, accompagnés de traces de tri-o-méthyl-2.4.6 glucose, provenant sans

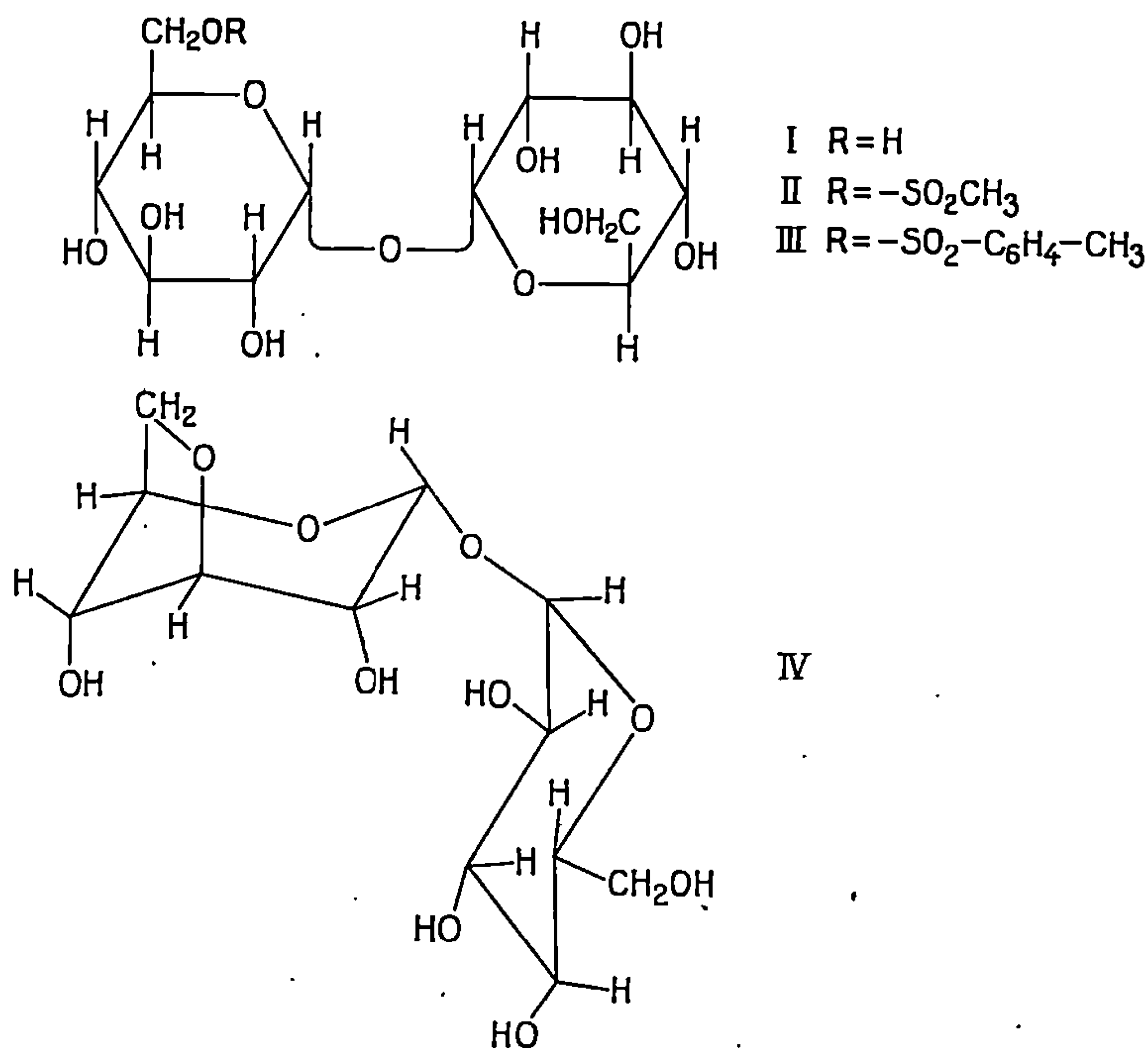


Fig. A.

doute d'une méthylation incomplète de l'OH en 3. Cette expérience confirme que nous avons affaire à un dérivé monomésylé en position 6.

o-p-toluène-sulfonyl-6 tréhalose (tosyl-6 tréhalose) (III).

Bredereck a décrit en 1930 le ditosyl-6.6′ tréhalose ([6]). Nous avons pu préparer le dérivé monotosylé en 6, en traitant, en solution pyridinée refroidie à —10°, 1 mole de tréhalose anhydre par 1,1 mole de chlorure de tosyle également en solution dans la pyridine. Après 24 h de contact à 0°, on extrait la petite quantité de ditosyl-tréhalose qui s'est formée, par le chloroforme à pH 4. Le monotosylate reste dans la phase aqueuse d'où il est extrait, après neutralisation, par le *n*-butanol; l'extrait butanolique, évaporé à sec, est chromatographié sur colonne de poudre de cellulose, en effectuant l'élution par le solvant : isopropanol, *n*-butanol, eau (7 : 1 : 2 vol). Les fractions sont examinées par chromatographie sur papier; celles contenant le monotosyltréhalose sont groupées et lyophi-

lisées. On obtient un produit blanc, hygroscopique, que nous n'avons pas réussi à cristalliser. Il est homogène à la chromatographie sur papier avec plusieurs systèmes solvants. $(\alpha)_D^{20}$ + 125° (eau, c = 0,22 %). Pour $C_{19}H_{28}O_{13}S$: calculé %, S 6,45; trouvé %, S 6,52.

Dans l'hydrolysat du produit de méthylation, la chromatographie ne révèle que la présence de tétra-o-méthyl-2.3.4.6 glucose et de tri-o-méthyl-2.3.4 glucose, ce qui confirme bien que le composé obtenu est le dérivé monosubstitué en position 6.

Monoanhydro-3.6 *tréhalose*. — En tentant de préparer le désoxy-6 tréhalose par réduction de l'ester tosylique, nous avons constaté que tous les procédés classiques conduisent, non au dérivé désoxy, mais à l'anhydrotréhalose. La technique utilisée pour isoler ce produit est résumée comme suit : après tosylation du tréhalose dans les conditions indiquées ci-dessus, on effectue une acétylation directement sur le milieu réactionnel, par l'anhydride acétique, et le mélange des dérivés tosylés acétylés est précipité par l'eau glacée, puis recristallisé dans l'éthanol absolu.

Le traitement par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne (30 mn à reflux) conduit, après filtration et évaporation, à un mélange sirupeux qui est repris par l'eau, désionisé sur résines échangeuses d'ions (amberlite IR 120, H^+ puis amberlite IRA 400, OH^-) puis évaporé à sec. On chromatographie ensuite ce produit sur colonne de charbon-célite (à parties égales) en réalisant l'élution par un gradient éthanolique exponentiel de 0 à 10°. L'enregistrement polarimétrique des éluats permet de localiser trois pics, dont le dernier correspond à l'anhydrotréhalose. Celui-ci cristallise en longues aiguilles blanches, correspondant à un hydrate à 1,5 molécule d'eau. F 96° (tube capillaire); $(\alpha)_D^{20}$ + 115° (eau, c = 0,5 %). Analyse, pour $C_{12}H_{23}O_{11,5}$ (ou $C_{12}H_{20}O_{10}$, 1,5 H_2O) : calculé %, C 41,02; H 6,58; trouvé %, C 40,95; H 6,48.

L'oxydation periodique confirme l'absence d'hydroxyle libre en position 3 : consommation de 2,04 moles d'acide periodique (théorie 2) et libération de 0,96 mole d'acide formique (théorie 1), par mole de produit; ces chiffres correspondent à l'oxydation de la seule moitié glucopyranoside.

Le pouvoir rotatoire coïncide exactement avec celui qu'on peut calculer en appliquant les règles d'Hudson ([7]), selon Wolfrom et Shafizadeh ([8]), pour un dérivé où la fraction anhydroglucose est sous la forme pyranique. Ceci est confirmé par l'interprétation du spectre de résonance magnétique nucléaire du dérivé peracétylé, par comparaison avec les spectres des composés acétylés du méthyl anhydro-3.6 glucopyranoside et du méthyl-anhydro-3.6 glucofuranoside : on n'y observe aucun signal correspondant aux acétates de la forme furanique, mais ceux imputables à deux groupes acétyles axiaux (en position 2 et 4) de la partie anhydro-3.6 glucopyranoside. La conformation la plus stable du système bicyclique est la confor-

mation chaise 1 *c*. Tous ces éléments sont donc en faveur de la structure (IV) proposée pour cet anhydro-3.6 tréhalose.

L'échec dans la préparation du désoxy-6 tréhalose est vraisemblablement dû au fait que, lors de la réduction de l'ester tosylique, la désacétylation est plus rapide que la réduction, ce qui libère OH en 3, qui induit une cyclisation conduisant au dérivé anhydro. Il semble que la meilleure voie à envisager pour l'obtention du désoxy-6 tréhalose serait de réaliser le blocage de OH en 3 par un radical convenable avant d'effectuer la tosylation.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) R. Robison et W. T. J. Morgan, *Biochem. J.*, 22, 1928, p. 1277.
(2) B. Helferich et F. V. Stryk, *Chem. Ber.*, 74, 1941, p. 1794.
(3) F. Arcamone et F. Bizioli, *Gazz. chim. ital.*, 87, 1957, p. 896.
(4) S. Fukui et R. M. Hochster, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 41, 1963, p. 2363.
(5) E. Guilloux et F. Percheron, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 545.
(6) H. Bredereck, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 959.
(7) C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1566.
(8) M. L. Wolfrom et F. Shafizadeh, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 88.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherche d'une équation exprimant les courbes de neutralisation des résines et membranes échangeuses d'ions faiblement acides ou basiques.* Note (*) de MM. **Éric Sélégny**, **Michel Métayer** et **Yves Merle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'introduction conjointe de la constante d'ionisation et de l'équilibre de Donnan calculé à partir des forces de pression osmotique des ions et du solvant permet d'obtenir une équation générale de neutralisation.

Les courbes de neutralisation des polyélectrolytes résines et membranes échangeuses d'ions faiblement acide ou basique présentent des particularités qui les différencient des électrolytes simples. La variation de pH en fonction de l'addition d'un acide est plus importante (pouvoir tampon moindre) et le pH lui-même dépend de la force ionique de la solution.

Kern ([1]) a proposé une formule semi-empirique dérivée de la relation d'Henderson-Hasselbach :

$$\text{pH} = pk' + n \log \frac{x}{1 - x}, \tag{1}$$

où x est le degré de neutralisation défini plus bas, n une constante généralement comprise entre 1 et 2, pk' le pH de demi-neutralisation.

Katchálsky et coll. [([2]), ([3])] ont appliqué un traitement thermodynamique aux polyélectrolytes en solution ou en gel, en introduisant un effet de répulsion de charge, variable en cours de neutralisation. Ces résultats ne s'appliquent pas aux résines très réticulées.

L'équilibre de Donnan, des ions entre les deux phases résine et solution, a été appliqué par Gregor ([4]) et Glueckauf ([5]). Gregor a proposé un modèle dans lequel il suppose les ions totalement dissociés dans les deux phases. Ceci n'est évidemment pas applicable dans la neutralisation des résines faibles dans lesquelles la fonction acide (ou basique) est très peu dissociée.

Tout récemment Sélégny, Korngold et Merle [([6]), ([7])] ont montré, en introduisant un coefficient d'échange ionique la grande importance de cette non dissociation des ions H^+ (ou OH^-) et ont explicité le n de l'équation (1).

L'objet des calculs qui vont suivre est d'appliquer les résultats de Gregor et Glueckauf à la neutralisation des résines faibles en tenant éventuellement

compte des effets de répulsion de charge (Katchalsky) de façon à donner une base thermodynamique aux calculs initiés en [6].

Considérons une résine échangeuse d'ion cationique par exemple, en équilibre avec une solution saline et neutralisée par l'acide correspondant à ce sel.

Convenons des notations suivantes :

Pour l'espèce i : Z_i, valence; ν_i, nombre de moles de l'ion i pour une mole de sel; a_i, activité; $a_{\pm i}$, activité moyenne; γ_i, coefficient d'activité; $\gamma_{\pm i}$, coefficient d'activité moyen; V_i, volume partiel molaire.

Les valeurs ayant trait à la phase résine sont surmontées d'une barre.

Pour la résine : ρ, capacité molaire en nombre d'équivalent par litre; x, degré de neutralisation défini par la quantité de fonction acide neutralisée par rapport à la quantité totale de ces fonctions. Enfin, soit π la pression osmotique entre les phases résine et solution, R la constante des gaz, T la température absolue et F le faraday.

On peut écrire :

a. dans la phase résine :

La relation d'Henderson-Hasselbach :

$$\text{pH} = pk_R + \log \frac{x\bar{\gamma}_R}{1-x}, \tag{2}$$

où $\bar{\gamma}_R$ est le coefficient d'activité de la forme sel de la résine, pk_R est défini à partir de la constante d'ionisation de la résine, ce dernier terme pouvant varier en cours de neutralisation par effet Katchalsky (répulsion de charge);

b. entre les phases résine et solution, on peut utiliser les équilibres de Donnan, en écrivant que les potentiels électrochimiques de chaque espèce sont identiques dans les deux phases et en appelant E le potentiel de Donnan.

On aura pour l'anion A :

$$\frac{1}{Z_A F}\left[RT\ln\left(\frac{a_A}{\bar{a}_A}\right) - \pi V_A\right] = E. \tag{3}$$

On obtient le même résultat pour le cation M.

Pour le sel $A_{Z_M}M_{Z_A}$, en remarquant que

$$Z_A\nu_A = -Z_M\nu_M \qquad \text{et} \qquad V_{AM} = \nu_A V_M + \nu_M V_M;$$

on aboutit à la relation

$$RT\ln\left[\left(\frac{a_A}{\bar{a}_A}\right)^{\nu_A}\left(\frac{a_M}{\bar{a}_M}\right)^{\nu_M}\right] = \pi V_{AM} \tag{4}$$

pour l'acide AH_{Z_A}, on a de même

$$RT\ln\left[\left(\frac{a_A}{\bar{a}_A}\right)\left(\frac{a_H}{\bar{a}_H}\right)^{\nu_H}\right] = \pi V_{AH}. \tag{5}$$

Enfin, pour le solvant (ici l'eau), en égalisant les potentiels chimiques, (a_w) étant l'activité de l'eau, on a

$$\text{(6)} \qquad \mathrm{RT}\ln\left(\frac{a_w}{\overline{a}_w}\right) = \pi \mathrm{V}_w.$$

Éliminons π/RT entre les équations (5) et (6), et introduisons l'équation d'Henderson-Hasselbach (²) en remarquant que $\nu_\mathrm{H} = \mathrm{Z}_\mathrm{A}$, on aboutit à

$$\text{(7)} \qquad \mathrm{pH} = pk_\mathrm{R} + \log\frac{x\overline{\gamma}_\mathrm{R}}{1-x} + \frac{1}{\mathrm{Z}_\mathrm{A}}\log\frac{\overline{a}_\mathrm{A}}{a_\mathrm{A}} + \frac{\mathrm{V}_\mathrm{AH}}{\mathrm{Z}_\mathrm{A}\mathrm{V}_w}\log\frac{a_w}{\overline{a}_w}.$$

Cette équation comporte une inconnue $\overline{a}_\mathrm{A}$: l'activité du co-ion dans la résine, qu'on peut calculer. En tenant compte de l'électroneutralité dans la résine, on a [*cf.* Helfferich [8]] :

$$\text{(8)} \qquad \mathrm{Z}_\mathrm{M}\frac{\overline{a}_\mathrm{M}}{\overline{\gamma}_\mathrm{M}} = \rho x + \mathrm{Z}_\mathrm{A}\frac{a_\mathrm{A}}{\gamma_\mathrm{A}}.$$

En combinant (8) avec (4) et (6), on obtient

$$\text{(9)} \qquad \left[\frac{\overline{a}_\mathrm{A}}{a_\mathrm{A}}\right]^{\nu_\mathrm{A}}\left[\frac{\rho x + \mathrm{Z}_\mathrm{A}\dfrac{\overline{a}_\mathrm{A}}{\overline{\gamma}_\mathrm{A}}}{\mathrm{Z}_\mathrm{M}\overline{\gamma}_\mathrm{M}a_\mathrm{M}}\right]^{\nu} = \left[\frac{\overline{a}_w}{a_w}\right]^{\frac{\mathrm{V}_{a\mathrm{M}}}{\mathrm{V}_w}},$$

$a_{\pm\mathrm{AM}}$ représente ici l'activité moyenne de AM.

Dans le cas d'un électrolyte 1-1 ou 2-2 $(\nu_\mathrm{A} = \nu_\mathrm{M} = 1)$ et $\mathrm{Z}_\mathrm{A} = \mathrm{Z}_\mathrm{M} = \mathrm{Z}$, l'équation (9) est solvable et

$$\text{(10)} \qquad \overline{a}_\mathrm{A} = \left[\frac{\rho^2 x^2 \overline{\gamma}_\mathrm{A}^2}{4\mathrm{Z}^2} + \overline{\gamma}_{\pm\mathrm{AM}}a_{\pm\mathrm{AM}}^2\left(\frac{\overline{a}_w}{a_w}\right)^{\frac{\mathrm{V}_\mathrm{AM}}{\mathrm{V}_w}}\right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\overline{\gamma}_\mathrm{A}\rho x}{2\mathrm{Z}}$$

et l'on peut remplacer $\overline{a}_\mathrm{A}$ par sa valeur dans l'équation (7).

L'équation générale ainsi obtenue *peut se simplifier dans certains cas limites*, lorsque la solution extérieure est très diluée en électrolyte, et la résine peu gonflée, et dans le cas opposé.

Les résultats permettent de prévoir un comportement différent suivant le caractère hydrophile ou hydrophobe de la résine.

Ces calculs peuvent être complétés par les résultats de Katchalsky [[2], [3]]; de Gregor [4] sur la solvatation des ions et de Sélégny, Korngold et Merle [[6], [7]].

Des vérifications expérimentales plus complètes portant sur l'équation générale sont en cours.

Ajoutons que ces calculs peuvent s'appliquer aussi à l'échange *de deux ions* quelconques dont l'un est associé au groupement actif du polymère

pour former un complexe. Il suffit de remplacer le pH par le *p*M, M étant l'ion ainsi complexé par la résine.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) W. KERN, *Biochem. Ztg.*, 301, 1939, p. 338.
(2) A. KATCHALSKY, *Prog. Biophys.*, 4, 1954, p. 1.
(3) I. MICHAELI, A. KATCHALSKY, *J. Polymer Se.*, 23, 1957, p. 683.
(4) H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 642.
(5) GLUECKAUF, *Proc. Roy. Soc.*, A 228, 1955, p. 322.
(6) SÉLÉGNY, KORNGOLD et MERLE, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 897.
(7) SÉLÉGNY, KORNGOLD et MERLE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) F. HELFFERICH, *Ion Exchange*, Me Graw Hill, New York, 1962, p. 125-151.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Faculté des Sciences de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la chaleur de dévitrification du diopside synthétique*. Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Jean Wyart.

Une préparation synthétique de $CaMgSi_2O_6$ a été étudiée, au moyen de la calorimétrie à dissolution, dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique. A 80°C, la transformation verre-cristal libère 22,2 ± 0,6 kcal/mole.

Dans le système ternaire chaux, magnésie, silice, le diopside est un silicate dont le point de fusion est congruent et qui peut être obtenu au laboratoire sous une forme vitreuse ou sous une forme cristallisée. Les échantillons naturels de ce pyroxène ont bénéficié de nombreuses observations; cependant, les mesures thermochimiques précises, sur des produits bien définis, étaient encore insuffisantes.

Une préparation de diopside synthétique a été élaborée, à 1550°C, par fusion d'oxydes préalablement broyés et mélangés selon les proportions stœchiométriques de $CaO.MgO.2SiO_2$.

La forme vitreuse a été obtenue par trempe du liquide, la forme recristallisée a été préparée par cuisson du verre à 1300°C. Après broyage, la qualité de chaque variété a été vérifiée au microscope polarisant et par diffraction des rayons X. Le produit trempé, constitué de fragments de l'ordre de 50 μ, était exempt de cristaux et son diagramme X ne présentait qu'un anneau très large aux petits angles, à peine visible. Le produit calciné n'était constitué que de cristaux, isolés ou agglomérés entre eux, dont la taille individuelle était de 10 μ environ; il présentait les raies de diffraction X du diopside, répertoriées dans la fiche A. S. T. M. n° 3.0860, ces raies étaient fines et légèrement ponctuées.

Les deux formes de diopside ont été étudiées au moyen du calorimètre à dissolution (1) qui avait été utilisé pour l'étude des oxydes de fer [(2), (3)]. Les présentes mesures ont porté sur des quantités de 1/800 de mole (0,2707 g), qui ont été dissoutes à 80°C dans 700,0 ± 0,5 g d'une solution définie par les fractions pondérales suivantes :

$$H_2O = 74,4\,\%, \quad HCl = 20,0\,\%, \quad HF = 5,6\,\%.$$

La durée d'une dissolution était d'environ 15 mn et l'élévation de température correspondante de l'ordre de 0,1°C. Les corrections appliquées aux valeurs brutes étaient toujours faibles, de l'ordre de 0,3 % des valeurs lues.

Les mesures sur la variété vitreuse et sur la variété cristallisée ont été prises alternativement et entrecoupées d'étalonnages électriques internes, par effet Joule. Il a été pratiqué, au total, six dissolutions sur le verre et six dissolutions sur les cristaux. Toutes les chaleurs de dissolution sont rapportées dans le tableau I, l'écart quadratique moyen de ces obser-

vations est de 8,79 J/g, soit 0,35 % des valeurs mesurées. Contrairement aux résultats précédemment obtenus sur les oxydes de fer ([2]), l'effet de l'état de fractionnement, sur les présentes mesures du diopside, est négligeable ; ce terme correctif serait au maximum de 0,2 J/g (soit 0,01 %) pour des particules à dissoudre d'une taille de 10 μ, en supposant une énergie superficielle de l'ordre de 1000 erg/cm².

TABLEAU I.

Chaleur de dissolution, à 80°C, *de* $CaMgSi_2O_6$ *dans* 74,4 % H_2O, 20,0 % HCl, 5,6 % HF.

	Joule/gramme.		
	Verre.		Cristal.
	2 746		2 312
	2 754		2 323
	2 743		2 307
	2 729		2 311
	2 748		2 302
	2 733		2 321
Moyenne :	2 742,2	Moyenne :	2 312,7

Les mesures prises sur les deux variétés de diopside étant directement comparables, la chaleur de dévitrification du diopside est égale à la différence entre la chaleur de dissolution de la forme cristallisée et la chaleur de dissolution de la forme vitrifiée. La valeur de cet effet exothermique a été déduite des résultats du tableau I et l'incertitude affectant le résultat a été estimée statistiquement au niveau de probabilité 0,95. On trouve, à 80°C :



$$\underset{\text{verre}}{CaMgSi_2O_6} \rightarrow \underset{\text{cristal}}{CaMgSi_2O_6}, \qquad Q = 22,23 \pm 0,58 \text{ kcal/mole.}$$

Cette valeur expérimentale de la chaleur de dévitrification du diopside synthétique, est deux fois plus grande que les chaleurs de dévitrification indiquées dans la littérature pour d'autres silicates, tels que l'akermanite, la gehlenite et l'anorthite, tableau II. L'importance de l'effet thermique peut naturellement varier avec le silicate considéré, mais il faut aussi souligner qu'un état vitreux et un état cristallisé imparfaits pourraient être la cause d'une estimation fausse par défaut.

TABLEAU II.

	Chaleur de dévitrification.		
Silicate.	kcal/mole.	Joule/gramme.	Référence.
$Ca_2MgSi_2O_7$	7,77	119	([6])
$Ca_2Al_2SiO_7$	11,91	182	([6])
$CaAl_2Si_2O_8$	17,40	262	([7])
$CaMgSi_2O_6$	22,23	430	Présente étude

Un autre silicate synthétique, de calcium et de magnésium, de composition approximative $CaO.3,5MgO.5SiO_2$, a été également étudié suivant le même mode opératoire général que celui du diopside; l'état cristallin et l'état vitreux de ce produit étaient caractéristiques. La chaleur expérimentale de dévitrification de ce silicate était de 414 ± 32 J/g, valeur qui ne se distingue pas significativement de celle mesurée sur le diopside : 430 ± 11 J/g. Cette valeur élevée de la chaleur de dévitrification n'est donc pas particulière à la composition stœchiométrique $CaO.MgO.2SiO_2$.

Nos résultats, pour le diopside, peuvent être rapprochés des estimations de la chaleur de fusion citées par Yoder (4) et dues à des mesures de chaleurs de dissolution; ainsi, Tammann (5) avait trouvé 20,1 kcal/mole et Kracek d'après Yoder (4), aurait obtenu 22,1 kcal/mole. Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont été mesurées au cours de la présente étude.

Des mesures sont actuellement en cours, à l'aide de différentes méthodes calorimétriques, afin de comparer les chaleurs de formation, de fusion et de dévitrification sur une même préparation synthétique et d'éviter ainsi certaines causes d'erreurs systématiques.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5337.
(2) A. FERRIER, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 587.
(3) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 819.
(4) H. S. YODER Jr, *J. Geology*, 60, 1952, p. 364.
(5) G. TAMMANN, *Kristallisieren und Schmelzen*, J. A. Barth, Leipzig, 1903.
(6) K. J. NEUVONEN, *Bull. Comm. Geol.*, Findlande, n° 158, 1952.
(7) F. C. KRACEK et K. J. NEUVONEN, *Amer. J. Sc.*, 250 A, 1952, p. 293.

(Département Chimie physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie française, IRSID,
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mise en évidence de l'influence des concentrations relatives en ortho et parahydrogène sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium.* Note (*) de M. **Lucien Fitoussi**, transmise par M. Francis Perrin.

La diffusion à travers le palladium de l'hydrogène normal et d'un hydrogène enrichi en parahydrogène met en évidence une vitesse de diffusion plus grande pour le parahydrogène que pour l'orthohydrogène. Un essai d'interprétation est présenté pour expliquer la diminution de la vitesse de diffusion observée lors de la diffusion de l'hydrogène normal.

1. Résultats expérimentaux. — 1.1. *Essais avec l'hydrogène normal.* — Au cours d'un travail de recherche sur la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium à l'aide d'un montage expérimental dont le schéma de principe est représenté à la figure 1, j'ai étudié la variation isotherme de la vitesse de diffusion au cours du temps. Cette étude a été faite à la température de 175°C et pour une pression amont maintenue à 30 mm de mercure.

La courbe de la figure 2 représente l'évolution de la vitesse de diffusion dès la mise en contact de l'hydrogène avec la membrane de palladium préalablement dégazée et activée par chauffage à 350°C pendant 1 h en présence d'azote. La première partie de la courbe correspond à l'établissement de l'équilibre au cours de la dissolution de l'hydrogène dans le palladium. La seconde partie de la courbe correspond à la diminution progressive de la vitesse de diffusion. Ces phénomènes ont déjà été observés et ont fait l'objet de rapports analysés par D. P. Smith (1). Toutefois, les hypothèses avancées pour expliquer la diminution de la vitesse de diffusion ne semblent pas complètes ni satisfaisantes.

Lorsque le palier de régime est atteint (*fig.* 3), la vidange rapide, jusqu'à un vide de 10^{-2} mm de mercure de la partie amont du circuit puis son remplissage à la pression initiale de 30 mm de mercure par de l'hydrogène de la réserve, conduit à une augmentation de la vitesse de diffusion. Cette manipulation effectuée à de très nombreuses reprises montre un accroissement isotherme et isobare de la vitesse de diffusion d'un facteur compris entre 1,2 et 1,4, suivant les conditions expérimentales initiales. Le maintien de la diffusion pendant 24 h environ permet de revenir progressivement à la valeur de la vitesse de diffusion qui correspondait au palier de régime.

1.2. *Essais avec l'hydrogène enrichi en parahydrogène.* — Les résultats obtenus lors des essais précédents sont apparus comme pouvant être liés

aux concentrations relatives d'ortho- et de parahydrogène dans l'hydrogène normal. Aussi, pour vérifier l'hypothèse avancée, j'ai procédé à des essais avec de l'hydrogène normal enrichi progressivement en parahydrogène. Pour cela j'ai fait circuler, en circuit fermé, l'hydrogène se trouvant en amont de la membrane de palladium, à travers un catalyseur

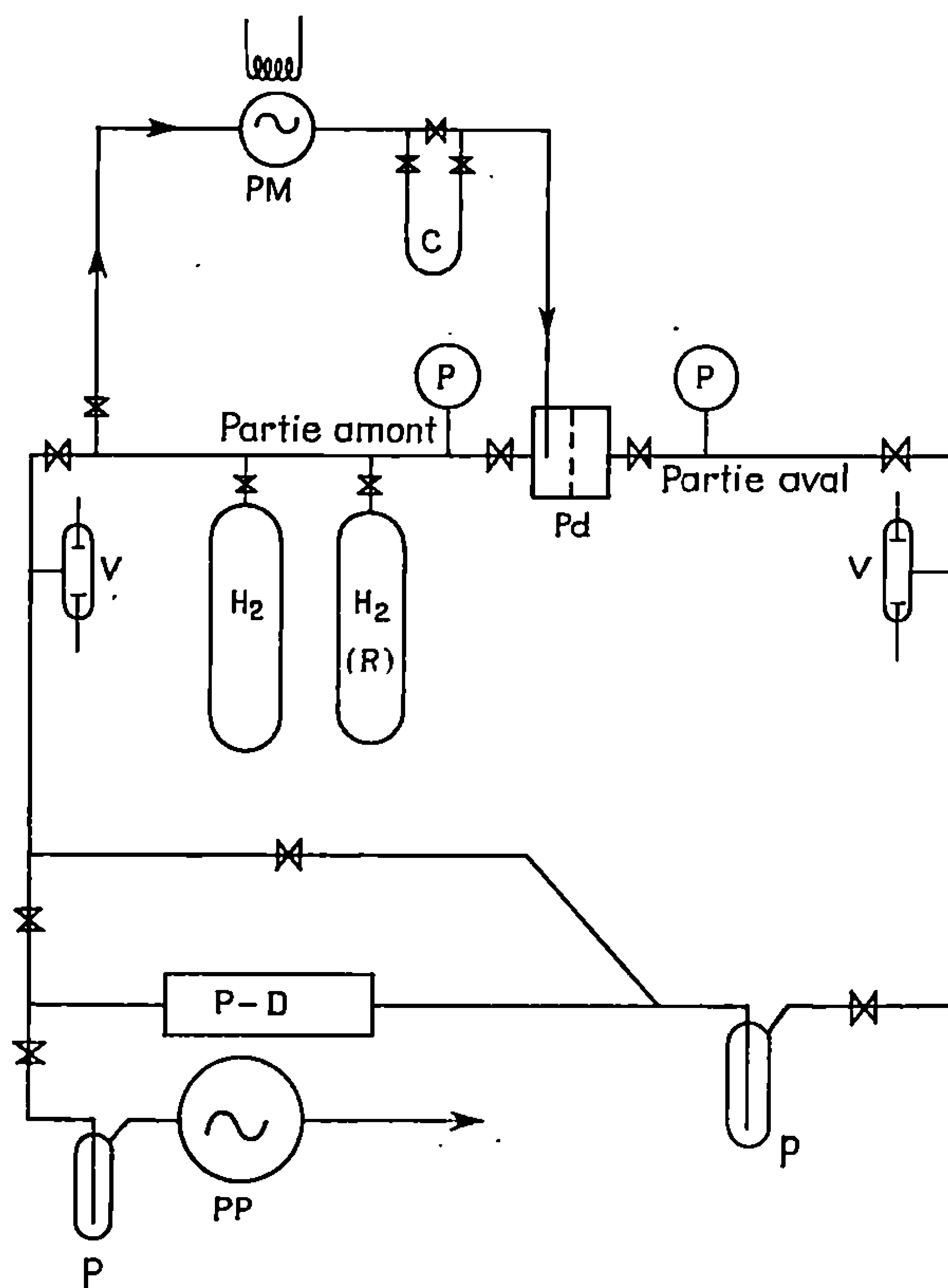


Fig. 1. — Schéma de principe du montage expérimental.

c, catalyseur Fe_2O_3; $H_2(R)$, réserve d'hydrogène normal; *P. D.*, pompe à diffusion; *P. P.*, pompe à palettes; *p*, piège froid; P, mesure de pression; *P. M.*, pompe magnétique; *Pd*, membrane de palladium; *v*, voyant de vide.

(Fe_2O_3) de la réaction ortho-para, placé dans un tube en U maintenu à la température de l'azote liquide.

Dans les mêmes conditions de température et de pression que pour les essais de diffusion avec l'hydrogène normal, j'ai observé un accroissement de la vitesse de diffusion d'un facteur 5 lorsqu'on passe de l'hydrogène normal (25 % de parahydrogène) à un hydrogène contenant 50 % de parahydrogène (*fig.* 4).

2. Essais d'interprétation. — 2.1. Il est sans conteste que le parahydrogène présente un coefficient de diffusion plus élevé que l'ortho-

hydrogène. Comme il est reconnu actuellement que l'hydrogène diffuse sous forme protonique en occupant dans le réseau cristallin du palladium les sites interstitiels octaédriques (2). Il en résulte :

— d'une part, que se sont essentiellement les phénomènes de dissociation en surfaces qui déterminent la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium, et

— d'autre part, que la vitesse d'absorption dissociative est plus élevée pour le para que pour l'orthohydrogène.

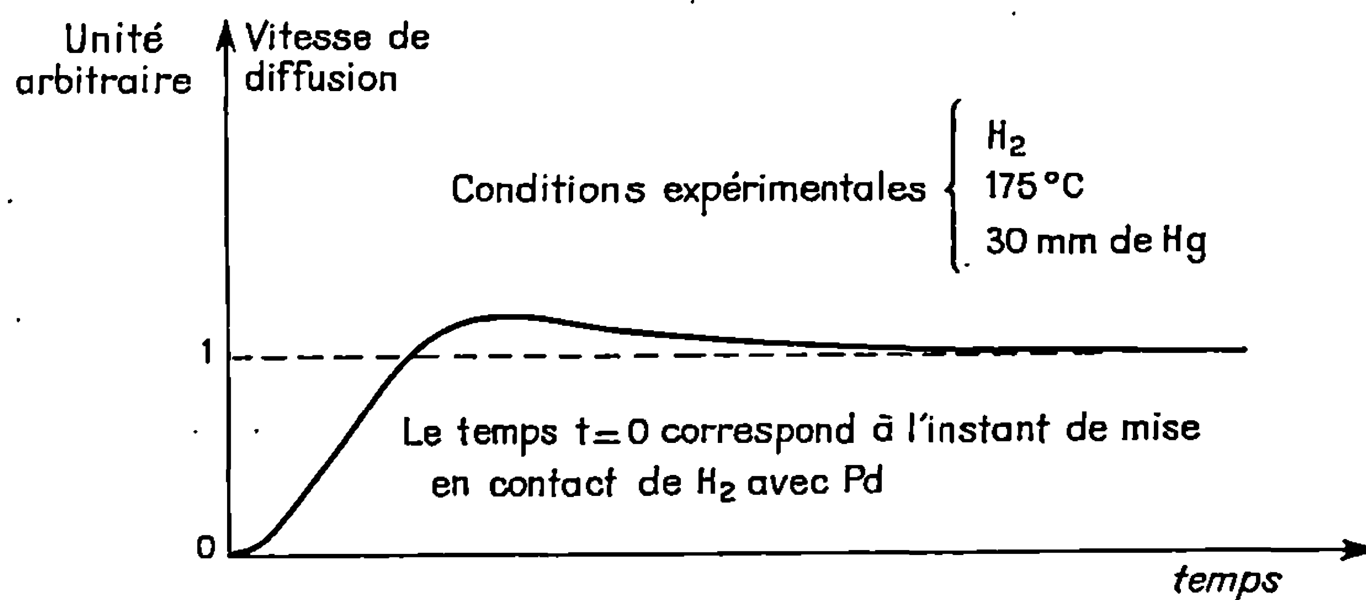


Fig. 2.

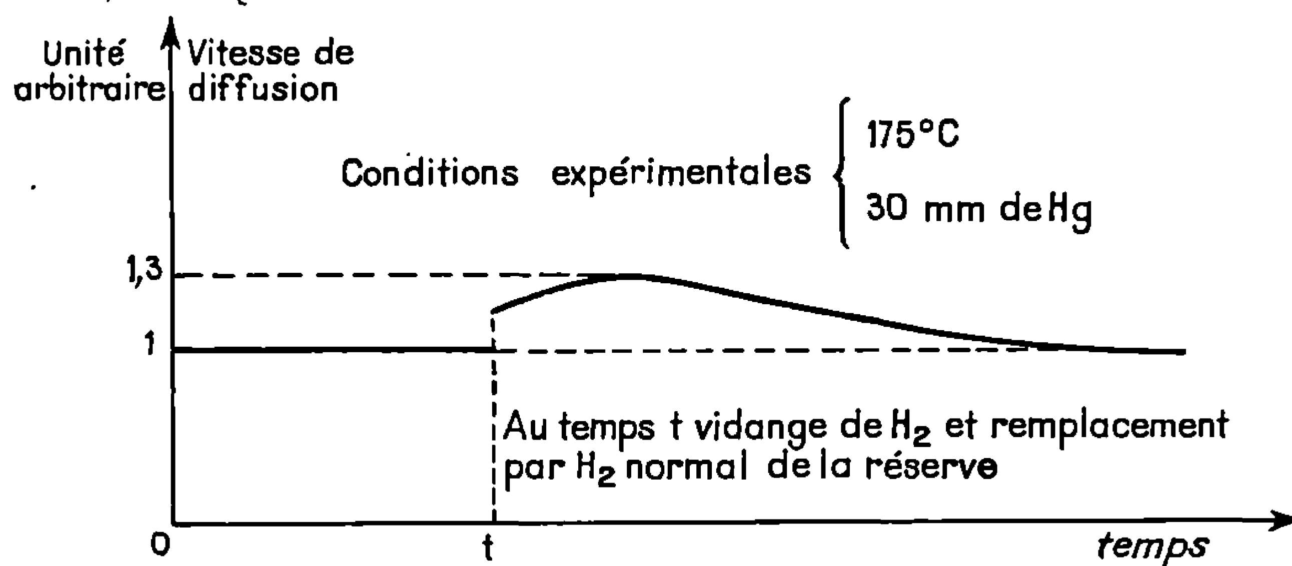


Fig. 3.

2.2. Dans le cas de l'hydrogène, la diminution de la vitesse de diffusion au cours du temps puis son accroissement après un pompage jusqu'à 10^{-2} mm de mercure pendant quelques minutes, peut s'expliquer par la formation d'une couche moléculaire adsorbée. Compte tenu de la vitesse de diffusion plus grande pour la variété parahydrogène et de la concentration plus élevée de l'orthohydrogène dans la phase gazeuse, il est possible d'envisager un accroissement progressif de la concentration en orthohydrogène de la couche limite adsorbée, ce qui aurait pour effet

de réduire la vitesse de diffusion initiale. Le pompage, ayant pour effet de faire disparaître cette couche adsorbée, permet après remplissage du circuit amont dans les conditions initiales d'accroître temporairement la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium.

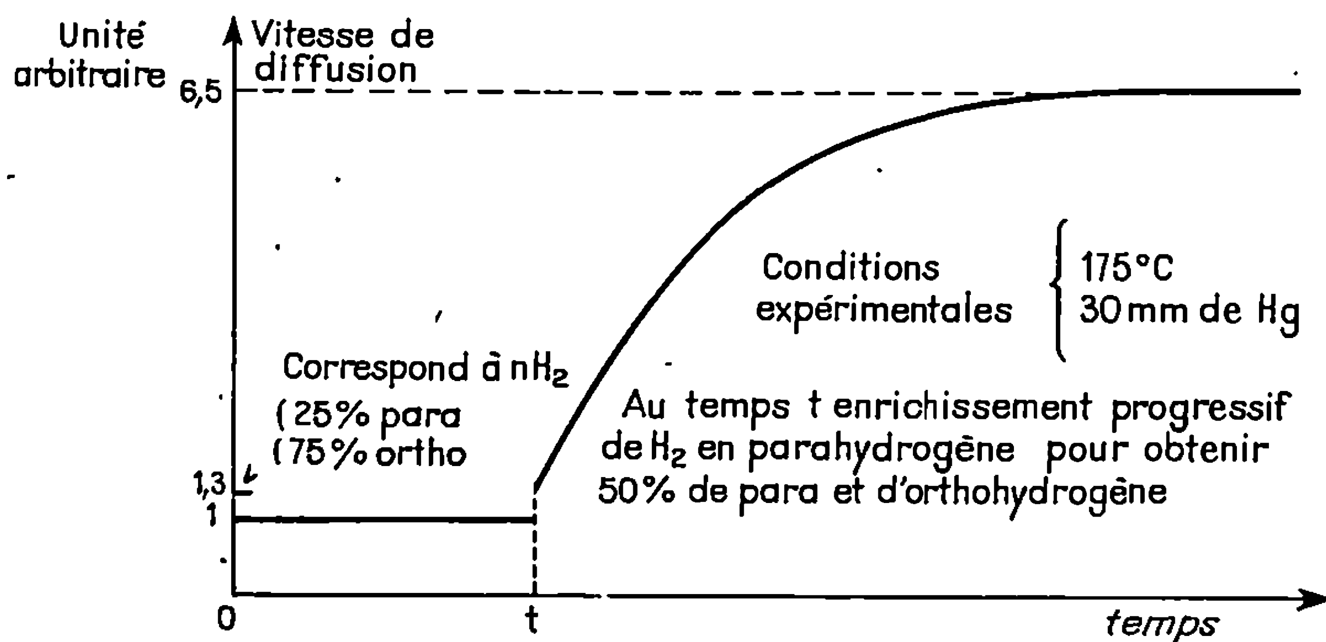


Fig. 4.

2.3. Pour confirmer ces différentes hypothèses, des essais systématiques vont être entrepris, d'une part, pour compléter les résultats expérimentaux et, d'autre part, pour étudier les phénomènes liés à l'adsorption physique et à l'adsorption dissociative.

Les essais avec l'hydrogène enrichi en parahydrogène ont pu être entrepris grâce à M. Claude Frejacques, Chef du Département de Physicochimie, et de ses collaborateurs.

Mme F. Botter du Service des Isotopes stables m'a apporté une aide précieuse, en particulier par de fructueuses discussions.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) D. P. Smith, *Hydrogen in melais*, The University of Chigaco Press, 1948.

(2) A. I. Schindler, *Low temperature elecironic effects and neutron diffraclion sludies of Palladium Conlaining Absorbed Hydrogen* (*Engelhard Industries Technical Bulletin*, 1966).

(*C. E. N. Saclay, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Interprétation des changements de régimes cinétiques dans la formation des couches épaisses d'oxydes ou de sulfures à partir d'un métal divisé.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons caractérisé les régimes cinétiques ([1]) par la famille de courbes d'avancement en fonction du temps à température et pression constantes existant à l'intérieur d'un domaine de température, pression et diamètre des grains métalliques initiaux et répondant à une expression analytique commune $\xi = f_i(t)$. A partir de cette définition, nous avons été amené à faire la distinction entre changements de régimes de première espèce et de seconde espèce. Nous avons donné une interprétation de ces changements de régimes en utilisant les équations proposées par Billy et Valensi ([2]), c'est-à-dire la transposition thermodynamique de la première équation de Fick et la formulation des réactions interfaciales sous forme de flux proportionnels à l'écart des potentiels chimiques de chaque particule diffusante de part et d'autre des interfaces conformément à l'idée générale de la thermodynamique des processus irréversibles pour des états proches de l'équilibre.

Nous nous proposons de montrer que la formulation classique déjà utilisée par J. Besson et coll. ([3]), c'est-à-dire la première équation de Fick et les équations de vitesse correspondant à des processus bi- ou monomoléculaires des réactions interfaciales supposées réversibles, conduit à des conclusions semblables. Toutefois, on est amené à faire un choix de la particule diffusante d'après le type sous-structural du réseau du solide formé, ce qui confère une valeur moins générale aux relations obtenues et à négliger, dans le modèle s'inspirant du cristal unique, les défauts tels que les joints de grains, les surfaces de dislocations et les autres imperfections superficielles internes. En outre, les équations de vitesse des réactions interfaciales gardent un caractère hypothétique.

Dans le cas de la sulfuration de fil d'argent de 50 μ de diamètre par le gaz sulfhydrique, le changement de régime de première espèce se manifeste par le passage de la forme de la courbe d'avancement en fonction du temps du type pseudo-parabolique au type linéaire lorsqu'on augmente la température de 500 à 550°C et qu'on abaisse la pression du sulfure d'hydrogène de 90 à une dizaine de torr ([4]). Les résultats expérimentaux avaient pu être correctement interprétés à partir des équations de Billy et Valensi en admettant : 1° Que le régime pseudo-parabolique correspondait à un état quasi stationnaire dans lequel la conjugaison de la réaction interfaciale externe et de la diffusion imposait sa vitesse à la transformation, l'état d'équilibre étant supposé réalisé pour l'adsorption et la réaction interfaciale interne; 2° que le régime linéaire résultait de l'accroissement

relatif de la vitesse du processus de diffusion par rapport à celle de la réaction interfaciale externe en raison de l'élévation de la température et de l'abaissement de la pression. Avec la formulation classique et, hypothèse vraisemblable dans le cas du sulfure d'argent, en considérant comme particule diffusante l'ion métallique accompagné de son électron (ce qui permet de considérer le champ électrique comme nul) on écrira que la variation de concentration dc en particules diffusantes sur chaque surface équipotentielle et aux interfaces externes (e) et internes (i) est nulle définissant ainsi les conditions d'un état quasi stationnaire dans lesquelles le flux J en particules diffusantes, qui caractérise la vitesse globale de la transformation, est le même à tous les niveaux.

Si l'on se borne au cas de symétrie plane, le système d'équations à résoudre est alors :

$$(1) \qquad \mathrm{J} = \frac{1}{s}\frac{dq}{dt} = -k'_a\left[\mathrm{P}(s_0 - c'_a) - \frac{c'_a}{\mathrm{K}_a}\right];$$

$$(2) \qquad \mathrm{J} = -k'_e\left[c'_a c_e - \frac{1}{\mathrm{K}_e}\right];$$

$$(3) \qquad \mathrm{J} = k'_i\left[\frac{c_i}{\mathrm{K}_i} - 1\right];$$

$$(4) \qquad \mathrm{J} = -\mathrm{D}\frac{c_i - c_e}{y},$$

c_i, c_e, concentrations de la particule diffusante : $\mathrm{M}^+ + \ominus$ aux interfaces interne et externe. k'_i, k'_e, k'_a : constantes de vitesse des réactions interfaciales interne, externe et d'adsorption dans le sens où elles se font et K_i, K_e, K_a : constantes d'équilibre des processus correspondants. c'_a, concentration superficielle du constituant gazeux adsorbé; s_0, nombre initial de sites d'adsorption par unité de surface et y, épaisseur de la couche. Si l'on suppose, pour simplifier, que l'équilibre d'adsorption est réalisé ($k'_a \to \infty$) on obtient c'_a en fonction de P et la combinaison des équations (2), (3) et (4) donne

$$\mathrm{J} = \frac{\dfrac{\mathrm{D}}{y}\left[\dfrac{1}{\mathrm{K}_e c'_a} - \mathrm{K}_i\right]}{1 + \dfrac{\mathrm{D}}{y}\left[\dfrac{\mathrm{K}_i}{k'_i} + \dfrac{1}{c'_a k'_e}\right]}.$$

Si l'on admet en outre que l'équilibre interfacial interne est réalisé ($k'_i \to \infty$) l'équation précédente se simplifie. On a alors : $\mathrm{K}_i = c''_i$ valeur à l'équilibre, et, par suite,

$$\mathrm{J} = \frac{\dfrac{\mathrm{D}}{y}\left[\dfrac{1}{\mathrm{K}_e c'_a} - c^0_i\right]}{1 + \dfrac{\mathrm{D}}{y k'_e c'_a}}.$$

Si l'on admet en outre que dans les nouvelles conditions imposées au système à la suite d'une élévation de température et d'un abaissement

de la pression, la réaction interfaciale externe devienne seule régulatrice, ce qui correspond à un régime pur, il faudrait ajouter la condition supplémentaire $D \to \infty$ et, par suite, $c_i - c_e \to 0$, d'où $J = -k'_e[c_i^0 c'_a - (1/K_e)]$, auquel cas la vitesse globale de la transformation à température et pression fixées, ne dépend plus de l'épaisseur de la couche mais uniquement de l'aire de l'interface externe.

En conclusion, quelle que soit la formulation utilisée, les changements de régimes de première espèce supposent que la vitesse de germination reste très grande par rapport à la vitesse de croissance radiale des germes de telle sorte que, dès les premiers instants de la réaction, se constitue, par accolements latéraux des germes petits mais très nombreux, une couche protectrice délimitée par deux interfaces homothétiques de la surface primitive du métal et donc de forme géométrique simple. Les différents régimes de première espèce se différencient simplement par le nombre et la nature des processus dont les constantes de vitesse et d'équilibre sont relativement petites et du même ordre de grandeur. Ces processus se conjuguent alors pour imposer la vitesse de croissance radiale se confondant avec la vitesse d'épaississement de la couche protectrice. A la limite, si tous les phénomènes partiels sont en état d'équilibre sauf un, ce phénomène devient seul régulateur. Dans le dernier cas envisagé ci-dessus, la réaction interfaciale externe était seule régulatrice mais dans un autre exemple de régime pur, celui de l'oxydation de particules de tungstène [5], les courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps s'interprètent bien en symétrie sphérique, en supposant les équilibres interfaciaux interne et externe réalisés c'est-à-dire, k'_i et $k'_e \to \infty$. Dans ce dernier cas, l'équation générale établie ci-dessus donne :

$$J = -\frac{D}{y}(c_i^0 - c_e^0).$$

Le processus régulateur est la diffusion.

Les changements de régimes de deuxième espèce dont le passage de la forme de la courbe d'avancement de la sulfuration de l'argent du type linéaire au type sigmoïde ou celle de l'oxydation du tungstène du type parabolique au type sigmoïde offre des exemples, supposent un ralentissement de la germination par rapport à la vitesse de croissance radiale de telle sorte que de nouveaux germes apparaissent pendant que les germes plus anciens sont en train de croître. La transformation complète du métal originel en petits cristaux uniques distincts intervient d'autant mieux qu'il est plus finement divisé, offrant une plus grande surface à l'attaque du gaz, ce qui explique le rôle joué par le rayon des grains initiaux. L'ensemble de ces cristaux donne une couche géométriquement complexe. L'interprétation des changements de régimes de deuxième espèce doit alors faire appel aux modèles combinant la vitesse de germination avec la vitesse de croissance radiale et tenant compte des effets

retardateurs d'ingestion de sites des germinations et de recouvrement des germes. Au point de vue expérimental, les changements de régimes de première espèce ne sont donc pas accompagnés d'une modification notable des caractères morphologiques de la couche de la phase solide formée alors que ces caractères morphologiques sont profondément modifiés lors d'un changement de régime de deuxième espèce.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) Conférence à la Société de Chimie physique, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(2) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 832.

(3) J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarrazin et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 1049.

(4) B. Sorbo et D. Delafosse, *Comptes rendus*, t. 263, série C, 1966, p. 711.

(5) L. C. Dufour et Ph. Dufour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 409; 264, série C, 1967, p. 384.

(*Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des solides, associé au C.N.R.S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Considération sur l'origine et la stabilité de l'activité électrocatalytique des oxydes des métaux de transition.* Note (*) de M. GEORGES FEUILLADE, présentée par M. Georges Champetier.

Le schéma de bandes [(1), (2)] est inapplicable aux semi-conducteurs ioniques qui ne font intervenir qu'un nombre limité de niveaux de polarons et se comportent comme de véritables redox solides. L'étude des transferts électroniques et ioniques dans ces milieux permet de définir des critères de sélection relatifs à l'activité et à la fiabilité des catalyseurs oxydes.

1. PHÉNOMÉNOLOGIE DES TRANSFERTS ÉLECTRONIQUES EN RELATION AVEC L'ACTIVITÉ ÉLECTROCATALYTIQUE. — 1° *Structure électronique.* — Considérons le milieu polyphasé suivant : métal/catalyseur oxyde red-ox/solution renfermant le système électroactif $x - x^-$. Nous supposerons d'abord que l'oxyde ne possède qu'un niveau de polaron, correspondant à une seule variété cathionique. Les états vides d'électrons de ce niveau seront désignés par ox et les états pleins par red. Bien qu'il n'existe pas à proprement parler d'électrons libres dans l'oxyde, on peut définir un potentiel de Fermi $\mu(e^-)_{\text{redox}}$ d'après l'équilibre virtuel red $\rightarrow$ ox $+ (e^-)_{\text{redox}}$: $\mu(e^-)_{\text{redox}} = \mu(\text{red}) - \mu(\text{ox})$.

2° *Expression du transfert électronique aux différents interfaces.* — La figure 1 schématise les transferts qui se produisent sous l'action d'une polarisation anodique appliquée à l'électrode.

— A l'interface 1, se produit un échange d'électrons entre le Redox solide et le système électroactif : ox $+ x^- \rightarrow$ red $+ x$, ou $(e^-)_x \rightarrow (e^-)_{\text{redox}}$.

— Dans la phase redox 2, le polaron migre par sauts (1) d'un site a vers un site voisin b : $(\text{red})_a + (\text{ox})_b \rightarrow (\text{ox})_a + (\text{red})_b$ ou $(e^-)_{\text{redox}, a} \rightarrow (e^-)_{\text{redox}, b}$. On néglige ainsi tous les transferts corrélés à plusieurs polarons.

— A l'interface 3 : red $\rightarrow$ ox $+ (e^-)_{\text{met}}$, ou $(e^-)_{\text{redox}} \rightarrow (e^-)_{\text{met}}$. En l'absence de transferts ioniques, la valeur de la d. d. p. ΔV développée aux limites du milieu polyphasé est donnée par la formule générale (3) :

$$\Delta V = \mathcal{J} \sum_\alpha \gamma_\alpha^{-1} + \sum_\alpha F^{-1} \Delta\mu(e^-)_\alpha,$$

où la sommation est effectuée sur toutes les phases α, les conductances généralisées γ_α étant liées aux courants d'échange $\mathcal{J}_{\text{éch}, \alpha}$ par la formule $\gamma_\alpha = F(RT)^{-1} \mathcal{J}_{\text{éch}, \alpha}$. En l'absence de charge d'espace :

$$\begin{aligned}\eta &= (V_{\text{met}} - V_{\text{sol}}) - (V_{\text{met}} - V_{\text{sol}})_{\text{eq}} = (V_{\text{met}} - V_{\text{sol}}) + F^{-1} (\mu(e^-)_{\text{met}} - \mu(e^-)_x) \\ &= \mathcal{J} [RT (F \mathcal{J}_{\text{éch}, 1})^{-1} + \gamma_2^{-1} + RT (F \mathcal{J}_{\text{éch}, 3})^{-1}].\end{aligned}$$

A courant $\mathcal{J}$ constant, la polarisation η dépend donc des courants d'échange aux niveaux 1, 2, 3. Rappelons (3) que, pour un transfert réactionnel de la forme $\sum_i A_{i\,\text{I}} \overset{v_{\leftarrow}}{\rightarrow} \sum_i A_{i\,\text{II}}$, I et II désignant les états initial

et final du système, le courant d'échange $\mathcal{J}_{\text{éch}}$ s'écrit

$$\mathcal{J}_{\text{éch}} = \nu F k T h^{-1} \exp[-(RT)^{-1}((M^{*} - M_{I\,st}) + \alpha(M_{I} - M_{II}))]\, \Pi_i C_{i\,I\,éq}$$
$$= \nu F k T h^{-1} \exp[-(RT)^{-1}((M^{*} - M_{I\,st}) + \alpha(M_{I\,st} - M_{II\,st}))]\, \Pi_i C_{i\,I\,éq}^{1-\alpha}\, C_{i\,II\,éq}^{\alpha},$$

M^{*} étant l'énergie libre du complexe activé, $M_{I} = \sum_i \mu_{i\,I}$, $M_{II} = \sum_i \mu_{i\,II}$, $\mu_{i\,I} = \mu_{i\,I\,st} + RT \operatorname{Log} C_{i\,I\,éq}$; ce traitement tient compte de toutes les corrélations imposées par la stœchiométrie complète du transfert élémentaire [3].

Étudions les limitations imposées par le choix du redox solide :

— *Au niveau* 1 : $\mathcal{J}_{\text{éch},1}$ dépend de : *a.* l'énergie d'activation $M^{*} - (\mu(ox)_{st} + \mu(x)_{st})$ dont la valeur *a priori* nous est inaccessible; *b.* l'affinité standard $(M_{I\,st} - M_{II\,st}) = (\mu(ox) - \mu(red))_{st} - (\mu(x) - \mu(x^{-}))_{st}$. En admettant que $(\mu(ox) - \mu(red))_{st}$ dépend peu de la nature physique du milieu redox (cristal ou solution ionique), l'affinité représente, à $(-F^{-1})$ près, la d. d. p. standard du couple électrochimique : red — $ox/x - x^{-}$; *c.* le produit des concentrations : $(ox)^{1-\alpha}(red)^{\alpha}(x)^{\alpha}(x^{-})^{1-\alpha}$. Pour $\alpha = 1 - \alpha = 0{,}5$, ce produit est maximal pour (red) = (ox) (oxyde « intrinsèque » du type $Ni^{2+}_{0,5} N^{3+}_{0,5} O^{2-}_{1,25}$).

— *Au niveau* 2 : Pour ce processus : $M_{I} = M_{II}$. γ_2 ne dépend donc que de l'énergie d'activation de mobilité du polaron : $(M^{*} - M_{I\,st})$, mesurable à partir des courbes $(\log \gamma_2 - T^{-1})$, et du produit (red) (ox), maximum pour (red) = (ox).

— *Au niveau* 3 : L'énergie d'activation $(M^{*} - M_{I\,st})$ pour le processus red $\rightarrow$ ox + $(e^{-})_{\text{mét}}$ est sans doute peu différente de l'énergie de mobilité du polaron au niveau 2. $F^{-1}(M_{I\,st} - M_{II\,st}) = F^{-1}[\mu(e^{-})_{\text{redox, st}} - \mu(e^{-})_{\text{mét}}]$ est le potentiel de contact de la jonction métal/oxyde intrinsèque. $\mathcal{J}_{\text{éch},3}$ dépend en outre du produit $(red)^{1-\alpha}(ox)^{\alpha}$, avec une valeur α propre à cette interface.

3° *Comparaison avec le principe des redox dissous.* — Le redox dissous intervient comme intermédiaire de transfert selon le mécanisme de la figure 2. Il en résulte deux différences fondamentales par rapport aux Redox solides : *a.* le potentiel d'équilibre de l'électrode collectrice n'est pas influencé par la présence du redox solide alors que le redox dissous impose un potentiel nécessairement inférieur à celui du système x/x^{-}; *b.* en débit, la polarisation des niveaux 2 et 3 est certainement inférieure pour le Redox solide, car le transfert de charge s'y fait directement par polaron et non par diffusion ionique ou moléculaire lente, en milieu dilué, comme c'est le cas pour les Redox dissous (polarisation de concentration).

4° *Extension aux Redox solides mixtes.* — Soit une solution solide binaire renfermant les redox solides 1 et 2. Aux interfaces 1 et 3 (*fig.* 1), les deux redox ajoutent indépendamment leurs effets, le courant d'échange total étant la somme des courants d'échange des deux redox; les conclusions pour un Redox élémentaire demeurent valables pour chaque composant du mélange, en particulier celles concernant les produits de concentrations

$(\mathrm{red})^{\alpha}(\mathrm{ox})^{1-\alpha}$ qui peuvent être évaluées d'après les quatre équations suivantes : $(\mathrm{red}_1)+(\mathrm{ox}_1)=(\mathrm{red}_1)_0+(\mathrm{ox}_1)_0$; $(\mathrm{red}_2)+(\mathrm{ox}_2)=(\mathrm{red}_2)_0+(\mathrm{ox}_2)_0$ l'indice o désignant les quantités avant mélange ;

$$\mu(\mathrm{red}_1)-\mu(\mathrm{ox}_1)=\mu(\mathrm{red}_2)-\mu(\mathrm{ox}_2)$$

qui représente l'équilibre des niveaux de Fermi et peut encore s'écrire

$$(\mathrm{red}_1)(\mathrm{ox}_1)^{-1}=k\,(\mathrm{red}_2)(\mathrm{ox}_2)^{-1}$$

avec

$$k=\exp[(RT)^{-1}([\mu(\mathrm{red}_2)-\mu(\mathrm{ox}_2)]_{st}-[\mu(\mathrm{red}_1)-\mu(\mathrm{ox}_1)]_{st})];\qquad (\mathrm{ox}_1)+(\mathrm{ox}_2)=(\mathrm{ox}_1)_0+(\mathrm{ox}_2)_0$$

qui représente la conservation des charges. Le mélange des redox permet en principe de faire varier continûment la valeur de $(M_{I}-M_{II})_{st}$ entre les limites $[\mu(\mathrm{ox}_1)-\mu(\mathrm{red}_1)]_{st}$ et $[\mu(\mathrm{ox}_2)-\mu(\mathrm{red}_2)]_{st}$.

Au niveau 2, en plus des deux transferts indépendants relatifs aux deux redox, il existe un transfert « croisé » : $(\mathrm{red}_1)_a+(\mathrm{ox}_2)_b\rightarrow(\mathrm{red}_2)_b+(\mathrm{ox}_1)_a$. Le courant d'échange total, somme des trois courants élémentaires, dépend donc des trois énergies : $M^{*}_1-[\mu(\mathrm{red}_1)-\mu(\mathrm{ox}_1)]_{st}$, $M^{*}_2-[\mu(\mathrm{red}_2)-\mu(\mathrm{ox}_2)]_{st}$, $M^{*}_{12}-[\mu(\mathrm{red}_1)-\mu(\mathrm{ox}_2)]_{st}$, ainsi que des trois produits $(\mathrm{red}_1)(\mathrm{ox}_1)$, $(\mathrm{red}_2)(\mathrm{ox}_2)$, $(\mathrm{red}_1)(\mathrm{ox}_2)$.

5° *Critères d'activité électrocatalytique.* — Le choix *a priori* du redox solide doit répondre aux deux conditions : *a.* grande valeur absolue de la tension du couple red-ox/x — x^- en solution acide, le signe étant imposé par la fonction de l'électrode (+ pour une anode, — pour une cathode); *b.* obtention d'un matériau intrinsèque, à conductivité électronique maximale (spinelles). Cette dernière condition entraîne deux remarques : *a'*. pour certains oxydes purs [MoO_2 (¹)], de conductivité massique très faible, les propriétés catalytiques pourraient être dues à la présence de couches superficielles non stœchiométriques, à valence mixte; *b'*. dans le même sens, il paraît en principe possible d'obtenir une activité à partir d'un film mince d'oxyde développé sur un métal de base; le redox solide est alors constitué par le système M/M^{z+}, mais il n'existe pas de niveaux de polarons dans l'oxyde; il est donc nécessaire que l'épaisseur du film soit inférieure à la distance maximale sur laquelle s'établissent des transferts électroniques corrélés (réduction de O_2 sur Ag et probablement sur tous les métaux nobles).

2. Transferts ioniques et incidence sur la stabilité des catalyseurs. — La figure 1 montre que des transferts d'ions entre oxyde et solution peuvent se produire parallèlement aux transferts d'électrons. Une première conséquence est la baisse du rendement de réaction du système x — x , mais la détérioration même du catalyseur en est le résultat le plus fâcheux. Il est donc nécessaire de minimiser les transferts ioniques aux niveaux 1 et 2.

1° *Transfert de cathions* (corrosion). — Un premier aspect de cette détérioration est la corrosion par dissolution de cathions. La solubilité de

l'oxyde en fonction du pH représente assez bien ce phénomène (diagrammes tension-pH).

2° *Transfert d'anions* $O^{=}$ (*suroxydation ou réduction de l'oxyde*). — Le transfert d'anions modifie la composition de l'oxyde, au moins superficiellement, et entraîne une disparition progressive du caractère catalytique; toute réaction de la forme $MO_x + y(O^{=})_{sol} \rightarrow MO_{x+y} + 2y(e\ )_{redox}$ tend à réaliser cette détérioration. En principe, les diagrammes tension-pH nous renseignent encore sur la composition d'équilibre d'un oxyde, à pH et tension donnés, mais non sur la vitesse d'évolution, hors d'équilibre, qui conditionne véritablement la fiabilité du matériau :

$$v = v_{\acute{e}ch} F (RT)^{-1} (V - V_{\acute{e}q}) \quad (^3).$$

Cette vitesse est directement fonction des coefficients de diffusion ioniques dans l'oxyde et du courant d'échange anionique à l'interface oxyde-solution qui sont directement mesurables par échange isotopique O^{16}-O^{18} à potentiel constant, et dosage nucléaire [(3), (4)], selon la méthode développée au Laboratoire de Physique de l'École normale Supérieure.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) G. Feuillade et R. Coffre, *Les piles à combustibles*, Technip, 1965, p. 245.
(2) G. Feuillade, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 1539.
(3) G. Feuillade, Rapport E.N.S., 1967-28 (à paraître *J. Chim. Phys.*).
(4) G. Amsel et D. Samuel, *Anal. Chem.*, décembre 1967.

(*Centre de Recherches de la C.G.E.*
route de Nozay, Marcoussis, Essonne.)

SPECTROCHIMIE. — *Étude de la structure fine de la transition* (0, 2) *des systèmes* ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$) *et* ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$) *de la molécule* HBr^+. *Détermination de deux constantes vibrationnelles de l'état fondamental* ($^2\Pi_i$). Note (*) de MM. **Louis Marsigny**, **Joseph Lebreton**, **Jacques Ferran** et **René Lagrange**, présentée par M. Georges Champetier.

Un précédent travail a permis de caractériser la transition (0, 2) des systèmes ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$) et ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$) [1]. Réalisée selon une technique différente et un spectrographe plus dispersif, la présente étude permet de préciser l'origine des diverses branches de la transition (0, 2) et de déterminer deux constantes relatives à l'état fondamental ($^2\Pi_i$).

Introduction. — Une précédente étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers quelques dérivés bromés des hydrocarbures aliphatiques a permis de caractériser la transition (0, 2) des systèmes ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$) et ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$), dont les têtes apparentes de bandes sont situées à 4 547,6 et 4 062,5 Å.

Utilisant un tube à décharge du type « Schüler », nous avons repris cette étude avec CH_2Br_2, en modifiant sensiblement les conditions expérimentales [(2), (3)].

Appareillage et technique opératoire. — La décharge électrique haute tension alternative (6 000 V, 0,5 kVA) est produite à travers un courant d'hélium, ce gaz étant introduit à la partie supérieure du tube, tandis que le bromure de méthylène est introduit à la partie inférieure, à l'état de traces.

Le spectre a été réalisé grâce à un spectrographe « Hilger Large Glass » du type Littrow, sur plaque « Kodak » 0*a*0.

Résultats. — L'analyse rotationnelle des deux sous-bandes (0, 2) a été effectuée à partir des branches :

— $Q_2(J)$, $Q_{12}(J)$ et $P_2(J)$, pour la transition (0, 2) ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$);
— $R_1(J)$, $Q_1(J)$ et $P_1(J)$, pour la transition (0, 2) ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$).

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Structure fine de la sous-bande (0, 2) ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$).

Fig. 2. — Structure fine de la sous-bande (0-2) ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$).

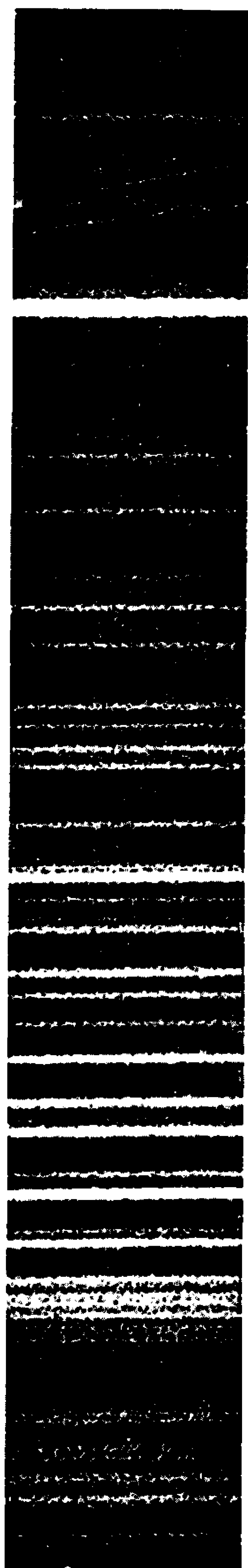


Fig. 1.

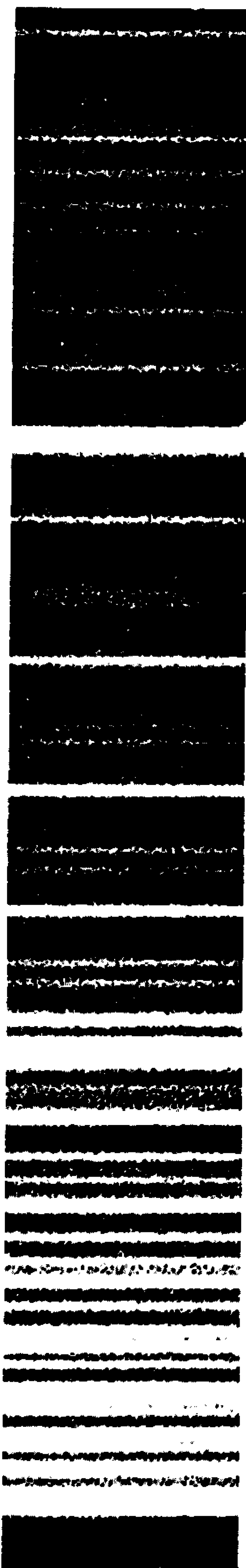


Fig. 2.

Nos mesures permettent de calculer la valeur des rapports (4) :

(a) $$\frac{Q_2(J) - Q_{12}(J)}{J + \frac{1}{2}} = 2B'_0 - \gamma + p - 2q = 11,62 \text{ cm}^{-1},$$

(b) $$\frac{Q_2(J) - Q_{12}(J+1)}{J+1} = 2B''_{1/2} - \gamma + p - 2q = 14,85 \text{ cm}^{-1},$$

(c) $$\frac{Q_{12}(J) - P_2(J)}{J} = \gamma \# 2,11 \text{ cm}^{-1}.$$

Les équations (*a*) et (*c*) nous permettent de confirmer les valeurs trouvées par Barrow et Caunt (5), tandis que l'équation (*b*) nous permet de déterminer la valeur de $B''_{1/2}$ [(4), (6)].

$$\boxed{B''_{1/2} = 7,47 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}.}$$

D'autre part, si nous formons le rapport

$$\frac{Q_1(J) - P_1(J+1)}{J+1} = \frac{R_1(J) - Q_1(J+1)}{J+1} = 2B''_{3/2}$$

nous déterminons $B''_{3/2}$:

$$\boxed{B''_{3/2} = 7,44 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}.}$$

L'application de la formule donnée par Barrow et Caunt (5) :

$$Q_1(J) + Q_2(J) - \Phi_2(J) \simeq 2\nu_0 + 2(B' - B'')J(J+1) + \frac{B'}{2} + \frac{3B''}{2} - \gamma$$

permet de déterminer avec précision l'origine de la bande (0 — 2) $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$.

On néglige le dédoublement Λ dans l'état $^2\Pi_{3/2}$ et la distorsion centrifuge (les valeurs de J demeurant faibles).

Soit

$$\boxed{\nu_0 = 23\,305,3 \text{ cm}^{-1}.}$$

L'examen du tableau de Deslandres relatif au niveau supérieur $v' = 0$ nous permet de calculer ω''_e et $x''_e \omega''_e$:

v''.	ν_0.	$\Delta G(v'', v''+1)$.
0	27 904,6	$\Delta G_{(0,1)} = 2\,348,3$ cm^{-1}
1	25 556,3	$\Delta G_{(1,2)} = 2\,251$ cm^{-1}
2	23 305,3	

Appliquant les formules générales :

$$\nu_{v',v''} = \nu_e + \omega'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right) - x'_e\omega'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots - \omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + x''_e\omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 - \ldots$$

ou encore :

$$\nu_{0,v''} = \nu''_e - \omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + x''_e\omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

soit

(1) $$27\,904{,}6 = \nu''_e - \frac{\omega''_e}{2} + \frac{x''_e\omega''_e}{4} - \ldots,$$

(2) $$25\,556{,}3 = \nu''_e - \frac{3\omega''_e}{2} + \frac{9x''_e\omega''_e}{4} - \ldots,$$

(3) $$23\,305{,}3 = \nu''_e - \frac{5\omega''_e}{2} + \frac{25x''_e\omega''_e}{4} - \ldots.$$

La résolution de ce système de trois équations nous permet de calculer les valeurs de ω''_e et $x''_e\omega''_e$ d'où nous tirons

$$\boxed{\begin{aligned} \omega''_e &= 2\,445{,}6\ \text{cm}^{-1}, \\ x''_e\omega''_e &= 48{,}6\ \text{cm}^{-1}, \end{aligned}}$$

CONCLUSION. — Barrow et Caunt ont calculé les valeurs théoriques de ω''_e et $x''_e\omega''_e$ en appliquant les relations de Pekeris, d'une part, de Kratzer, d'autre part.

Les valeurs déterminées à partir de nos résultats expérimentaux confirment les valeurs calculées à partir des relations de Pekeris, qui conduisent à des résultats très proches des nôtres ([5]).

Estimations de Barrow et Caunt.	Valeurs déterminées par le présent travail.
$\omega''_e = 2\,450$ cm^{-1}	$\omega''_e = 2\,445{,}6$ cm^{-1}
$x''_e\omega''_e = 50$ cm^{-1}	$x''_e\omega''_e = 48{,}6$ cm^{-1}

(*) Séance du 8 janvier 1968.

([1]) G. PANNETIER, L. MARSIGNY, P. DESCHAMPS, J. GUILLAUME et N. LUQUET, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1162.
([2]) G. PANNETIER, P. DESCHAMPS, L. MARSIGNY, N. LUQUET et J. GUILLAUME, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1142.
([3]) L. MARSIGNY, J. LEBRETON, J. FERRAN et R. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1402.
([4]) B. ROSEN, *Spektroskopie, Handbuch der Physik*, 27, 1964, p. 315 à 320.
([5]) R. F. BARROW et A. D. CAUNT, *Proc. Phys. Soc.*, A 66, 1953, p. 617.
([6]) F. NORLING, *Z. Phys.*, 95, 1935, p. 179.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Faculté des Sciences d'Orléans, Tours-Grandmont, Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'oxygène dissous sur le comportement électrochimique en milieu acide sulfurique d'un acier inoxydable du type* Cr 18 %, Ni 10 %, Mo 2,5 %. Note (*) de MM. **Daniel Mansuy, Jacques Pagetti** et **Jean Talbot**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'addition de molybdène, même en quantité faible, améliore la résistance à la corrosion des aciers austénitiques en milieu sulfurique [(1) à (5)]. Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement d'un acier inoxydable Cr 18 %, Ni 10 %, Mo 2,5 %, bas carbone, hypertrempé, dans des solutions d'acide sulfurique de normalités différentes, en essayant de mettre en évidence le rôle joué par l'oxygène dissous sur la formation de la couche passive [(6), (7)].

Les éprouvettes de 1 cm^2 de surface sont enrobées dans une résine inerte chimiquement pour éviter les effets de bords. Avant d'être plongées dans la solution acide, elles subissent un polissage mécanique au papier abrasif 000, et présentent ainsi une surface active.

La mesure du potentiel de corrosion E_c et le tracé des courbes globales $I = f(E)$ sont directement accessibles à l'expérience. Nous avons utilisé ces deux techniques pour essayer de voir dans quel cas l'acier se trouve à l'état passif ou à l'état actif. A partir de ces données nous avons tenté d'interpréter les résultats obtenus en faisant appel aux courbes élémentaires de polarisation.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration du réactif, en l'absence d'oxygène dissous, dans les solutions sulfuriques désaérées par barbotage d'azote. Les valeurs du potentiel de corrosion E_c (tableau I) et l'allure des courbes potentio-cinétiques montrent que l'acier se trouve toujours à l'état actif si la normalité n'excède pas 24 N. Les seules réactions possibles, pour des valeurs du potentiel voisines de celle de E_c, sont les suivantes :



(I) réaction anodique $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$,



(II) réaction cathodique $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

Les courbes élémentaires représentatives de ces réactions ne sont pas accessibles directement mais on peut essayer de prévoir leur forme et leur position de façon qu'elles soient en accord avec la forme des courbes globales et les valeurs des potentiels de corrosion obtenus expérimentalement. La figure 1 indique quelle est la position relative des courbes élémentaires anodique et cathodique lorsque la normalité de l'acide varie.

Pour montrer l'influence de l'oxygène dissous nous avons repris l'étude précédente en effectuant les mesures dans des solutions saturées en oxygène par barbotage du gaz. Les valeurs des potentiels E_c (tableau I) et les courbes potentiocinétiques obtenues indiquent que l'acier est passif pour

des normalités allant jusqu'à 9 N. Pour des normalités supérieures l'acier se trouve à l'état actif. On peut interpréter ces phénomènes en tenant compte de la réduction de l'oxygène qui s'effectue selon la réaction



(III) $$4H^{+} + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O.$$

Pour des normalités inférieures à 9 N la présence d'oxygène est suffisante pour passiver la surface de l'acier. La réduction de l'hydrogène n'intervient pas. Par contre, lorsque la normalité est supérieure à 9 N les deux réactions de réduction de l'hydrogène et de l'oxygène inter-

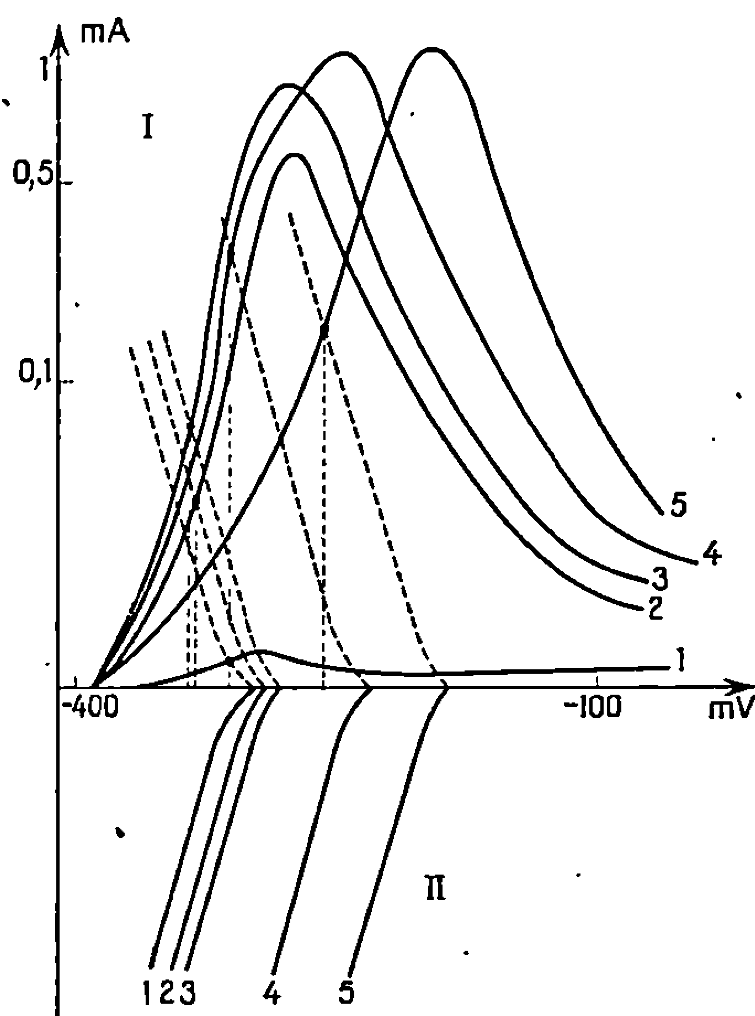


Fig. 1. — Courbes élémentaires relatives à une électrode d'acier inoxydable du type 18-10-2,5 Mo en milieu acide sulfurique désaéré.
1 (4 N); 2 (9 N); 3 (12 N); 4 (18 N); 5 (24 N).

viennent simultanément. Il en résulte que le métal prend alors un potentiel actif. La figure 2 indique la position relative de la résultante des courbes élémentaires cathodiques représentant les réactions (II) et (III), d'une part, et de la courbe élémentaire représentant l'oxydation du métal (I), d'autre part.

On peut vérifier les résultats précédents en ajoutant aux solutions acides un oxydant dont la courbe élémentaire de réduction interviendra d'une façon analogue à celle relative à l'oxygène. On a représenté sur la figure 3 les courbes élémentaires relatives à un échantillon plongeant dans une solution 12 N désaérée contenant des ions Fe^{3+} à différentes concentrations. En quantité suffisante les ions Fe^{3+} qui se réduisent suivant la réaction



(IV) $$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$

peuvent passiver la surface de l'éprouvette. Par exemple dans une solution 12 N désaérée et ayant une teneur 0,23 M en Fe^{3+}, on obtient un potentiel stable E_c de + 480 mV (*fig.* 3, 3). Par contre pour une teneur de $Fe^{3+} = 1,5 . 10^{-3}$ M dans la même solution, le potentiel stable est de — 320 mV, ce qui montre que l'acier se trouve à l'état actif (*fig.* 3, 1).

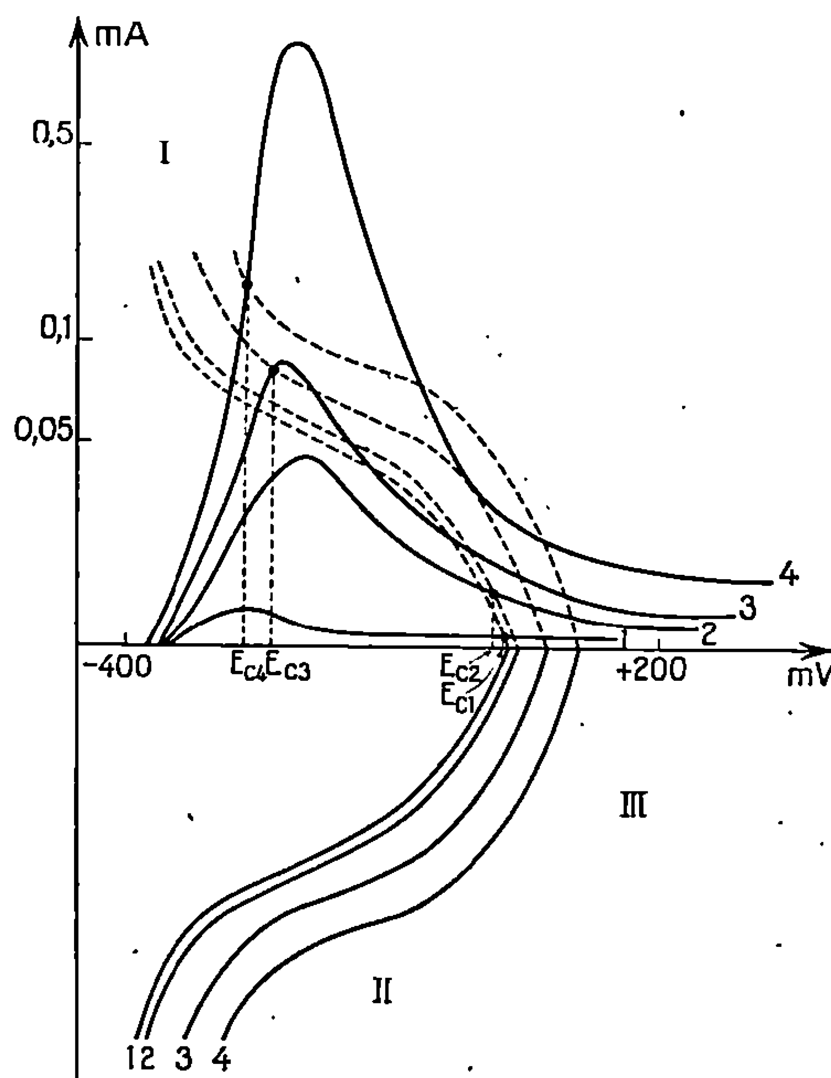


Fig. 2. — Courbes élémentaires relatives à une électrode d'acier inoxydable du type 18-10-2,5 Mo en milieu acide sulfurique saturé en oxygène. 1 (4 N); 2 (9 N); 3 (12 N); 4 (18 N).

En conclusion, cette étude électrochimique montre que l'acier inoxydable du type Cr 18 %, Ni 10 %, Mo 2,5 % est toujours actif en milieu acide sulfurique désaéré jusqu'à des concentrations pouvant atteindre 24 N. La présence d'oxygène dissous rend l'acier autopassif pour un domaine

TABLEAU I.

	$\frac{E}{E.C.S.}$					
	1 N.	4 N.	9 N.	12 N.	18 N.	24 N.
Désaéré	—290	—300	—320	—325	—300	—240
Barbotage de O_2	+ 35	+ 20	0	—300	—295	—240

de normalités dont l'étendue augmente lorsque la quantité d'oxygène dissous croît. Avec des solutions saturées en oxygène on obtient des échantillons passifs à des normalités ne dépassant pas 9 N environ. Aux fortes normalités l'acier peut être passif en présence d'oxygène mais il faut

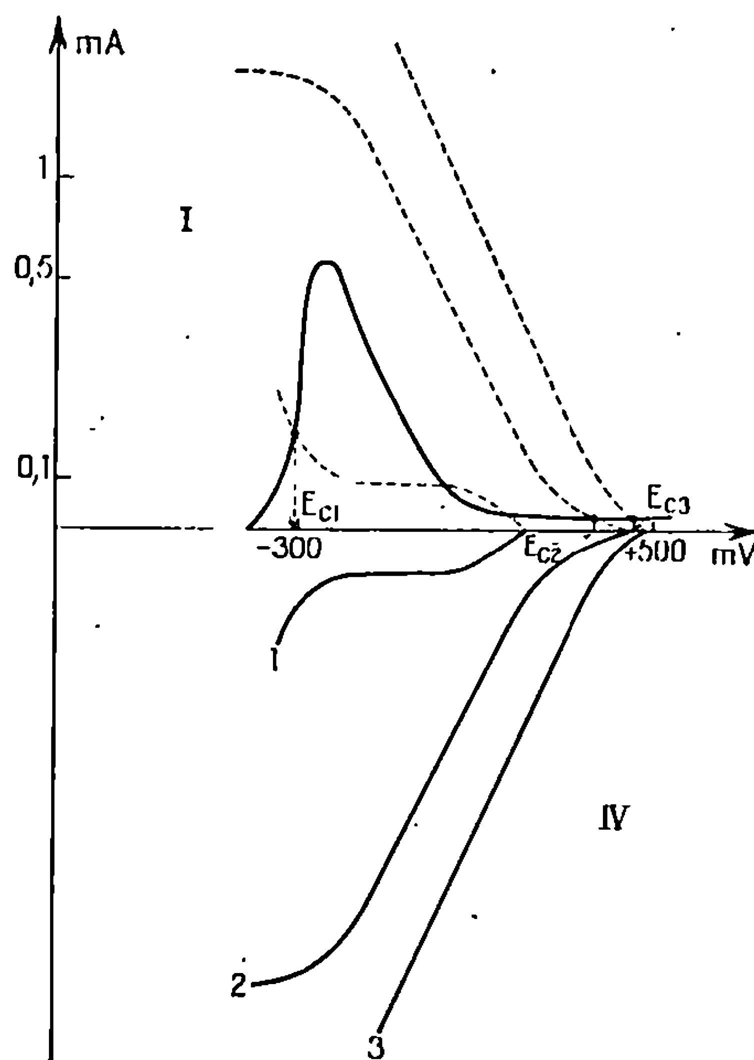


Fig. 3. — Courbes élémentaires relatives à une électrode d'acier inoxydable du type 18-10-2,5 Mo en milieu acide sulfurique 12 N désaéré contenant des ions Fe^{3+}. 1 (0,001 M); 2 (0,01 M); 3 (0,25 M).

qu'il ait subi un traitement préalable de passivation. La présence d'oxygène dissous est donc bénéfique en ce qui concerne la résistance à la corrosion des aciers au molybdène en milieu acide sulfurique. Toutefois la normalité de la solution ne doit pas être supérieure à la normalité limite à partir de laquelle l'acier n'est plus auto-passif. Dans ce cas la présence d'oxygène accélère la corrosion de l'acier initialement nu.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) ANON, *Iron and Steel*, 23, 1950, p. 309.
(2) G. C. KIEFFER et W. C. RENSHAW, *Corrosion*, 1950, p. 255.
(3) P. BERGE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3557.
(4) M. PRAZACK, *Corrosion*, 19, n° 3, mars 1963, p. 75 *t*.
(5) L. COLOMBIER et J. HOCHMANN, *Aciers inoxydables, Aciers réfractaires*, 1965, p. 160 et 272.
(6) T. ISHIKAWA et G. OKAMOTO, *Proc. 1st Internal Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths P. C., London, 1962, p. 104.
(7) P. BERGE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 262.

(Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences de Paris, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Relation entre la précipitation et la rupture de faciès ductile dans un acier du type « maraging »*. Note (*) de MM. **Louis Roesch** et **Guy Henry**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'évolution des caractéristiques mécaniques et du faciès de rupture d'un acier à 18 % de nickel du type « maraging » a été étudiée en relation avec les changements de structure qui se produisent au cours du revenu. L'action durcissante des précipités et leur rôle dans l'amorçage de la rupture ductile ont ainsi été précisés.

Les observations microfractographiques ont montré que dans de nombreux alliages à haute résistance les surfaces de rupture sont de faciès ductile (cupules), bien que la déformation de rupture soit assez souvent très faible. Il est d'autre part bien établi que dans les métaux industriels les ruptures de faciès ductile sont associées aux précipités ou inclusions que contiennent toujours ces métaux ([1]). On peut alors se demander dans quelle mesure les fins précipités utilisés pour durcir un métal ne peuvent pas amorcer des cupules et être ainsi à l'origine de la faible capacité de déformation des alliages à haute résistance. Pour vérifier cette possibilité, nous avons examiné l'évolution du faciès de rupture d'un acier à 18 % de nickel du type « maraging » au cours du revenu (croissance et coalescence des précipités).

L'acier étudié a la composition suivante (% poids) : C, 0,01; Ni, 18,4; Mo, 5; Co, 9; Cr, < 0,05; Ti, 0,5. Il est à la fois résistant et tenace grâce aux propriétés complémentaires de la martensite au nickel et des éléments durcissants Ti et Mo ([2]). Après trempe depuis 820°C et revenu à 475°C on obtient une structure martensitique contenant de fins précipités intermétalliques. L'acier a alors une charge de rupture élevée et un allongement faible. La rupture est cependant de faciès ductile (*fig.* 1). L'examen de répliques avec extraction révèle l'existence de deux types de précipités après des durées de revenu très longues (*fig.* 2) : des rubans ou aiguilles qui, selon les auteurs, seraient soit Ni_3Ti [([3]), ([4])], soit Ni_3Mo [([5]), ([6])] et des sphères ou disques constitués soit de Fe_2Mo ([4]) soit de phase σ (Fe-Ti) ([6]).

Évolution de la structure au cours du revenu. — Les examens sur lames minces montrent l'apparition au début du revenu d'une très fine ponctuation. Après traitement de 5 h à 475°C on distingue bien les précipités allongés (*fig.* 3). Lorsque le revenu est plus long leur dimension moyenne augmente et leur nombre diminue (*fig.* 5). En lame mince nous n'avons par contre jamais clairement observé les petits précipités ronds. Pour des revenus très longs il y a à la fois modification de la forme des précipités (qui ne sont pas forcément tous du même type) et apparition de plaquettes d'austénite (*fig.* 7). La proportion de cette austénite de réversion

augmente avec la durée et la température de revenu. A 475 et 525°C l'évolution de la structure est tout à fait comparable; à 525°C elle est seulement plus rapide et plus complète.

Caractéristiques mécaniques. — Les figures 9 à 11 montrent les résultats des essais de traction effectués à 20, — 196 et — 253°C. Quelle que soit la température d'essai l'évolution des propriétés au cours du revenu est comparable. La limite élastique et la charge de rupture augmentent d'abord (durcissement par les précipités ([7]), selon un mécanisme du genre Orowan) puis diminuent (coalescence des précipités, réversion). Les courbes de la figure 10 permettent de plus de penser que dans la structure martensitique le mécanisme thermoactivé qui contrôle la déformation plastique est le même que dans le fer pur ([8]). Précipités et éléments d'addition agissent surtout sur la composante athermique de la limite élastique. L'allongement varie en sens inverse de la limite élastique.

La ductilité (striction) décroît d'une part quand la durée de revenu augmente (influence des précipités) et d'autre part quand la température d'essai diminue (transition ductile-fragile). En traction la transition de ductilité se situe en dessous de —253°C et est indépendante de la présence des précipités (*fig.* 11). En résilience on obtient dès — 196°C des cassures qui comportent des zones de clivage.

Faciès de rupture. — Toutes les cassures, même à — 253°C, sont de faciès ductile (cupules). Pour un traitement donné l'aspect observé ne dépend pas de la température d'essai. Lorsque la durée de revenu à 475°C est inférieure à 24 h, et celle du revenu à 525°C à 5 h, le faciès de rupture est identique à celui de l'état trempé : au centre de la cassure on observe des cupules relativement grandes (*fig.* 1); les zones de cisaillement périphériques comportent au contraire des cupules un peu plus petites (*fig.* 4).

Ces cupules sont associées à des particules non remises en solution à 820°C et qui sont visibles soit sur les répliques, soit dans les lames minces.

Après 24 h de revenu à 475°C on observe une nette diminution de la taille moyenne des cupules, due à l'apparition d'un nouveau type de très fines cupules. Pour des durées de vieillissement plus grandes on n'observe plus que ees cupules très fines (*fig.* 6 et 8), aussi bien au centre qu'à la périphérie des cassures.

Explication des Planches.

Fig. 1. — Revenu de 5 h à 475°C. Faciès de rupture (traction à — 196°C). (G × 7 500.)

Fig. 2. — Revenu de 600 h à 475°C. Réplique avec extraction (coupe micrographique). (G × 11 000.)

Fig. 3 et 4. — Revenu de 5 h à 475°C. Micrographie électronique en transmission (G × 50 000) et microfractographie (G × 7 500).



Fig. 1.

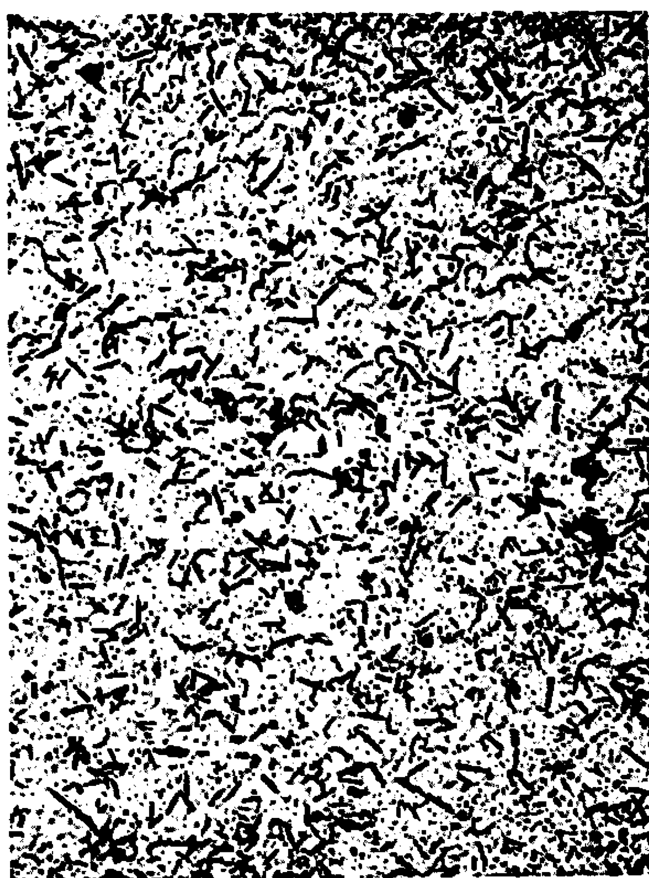


Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

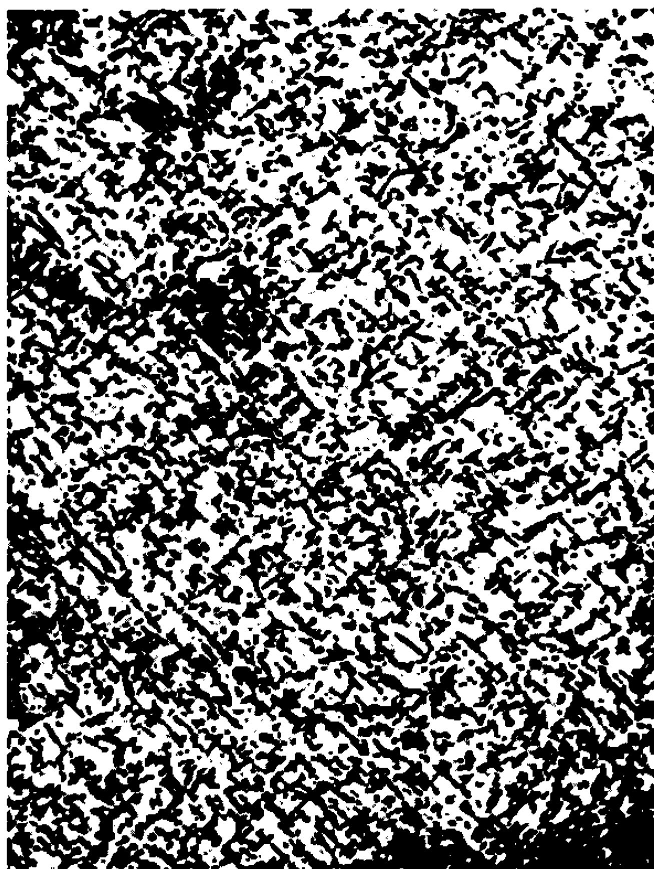


Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 5 et 6. — Revenu de 75 h à 475°C. Microstructure (lame mince, G × 50 000) et faciès de rupture (microfractographie, G × 6 000).

Fig. 7 et 8. — Revenu de 150 h à 525°C. Microstructure (G × 50 000) et faciès de rupture. (G × 15 000.)

Interprétation. — Les observations précédentes peuvent être interprétées en admettant qu'il existe une taille critique en dessous de laquelle les particules n'amorcent pas de cupules. Lorsque les précipités ont été

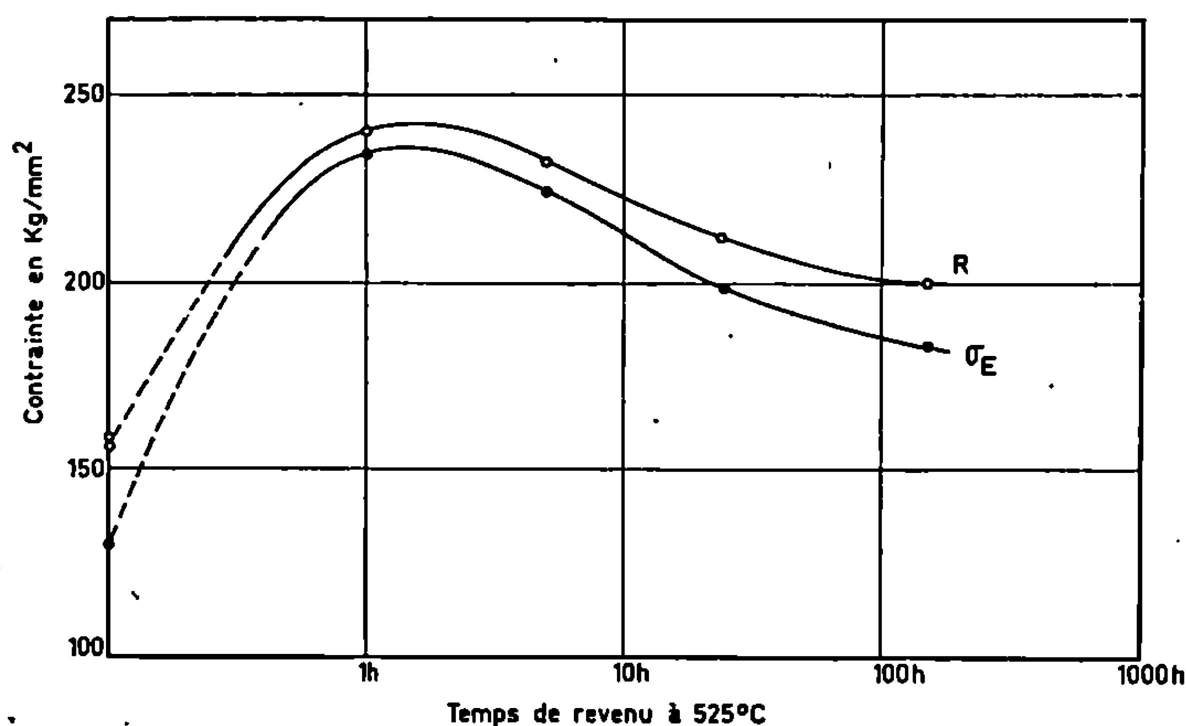
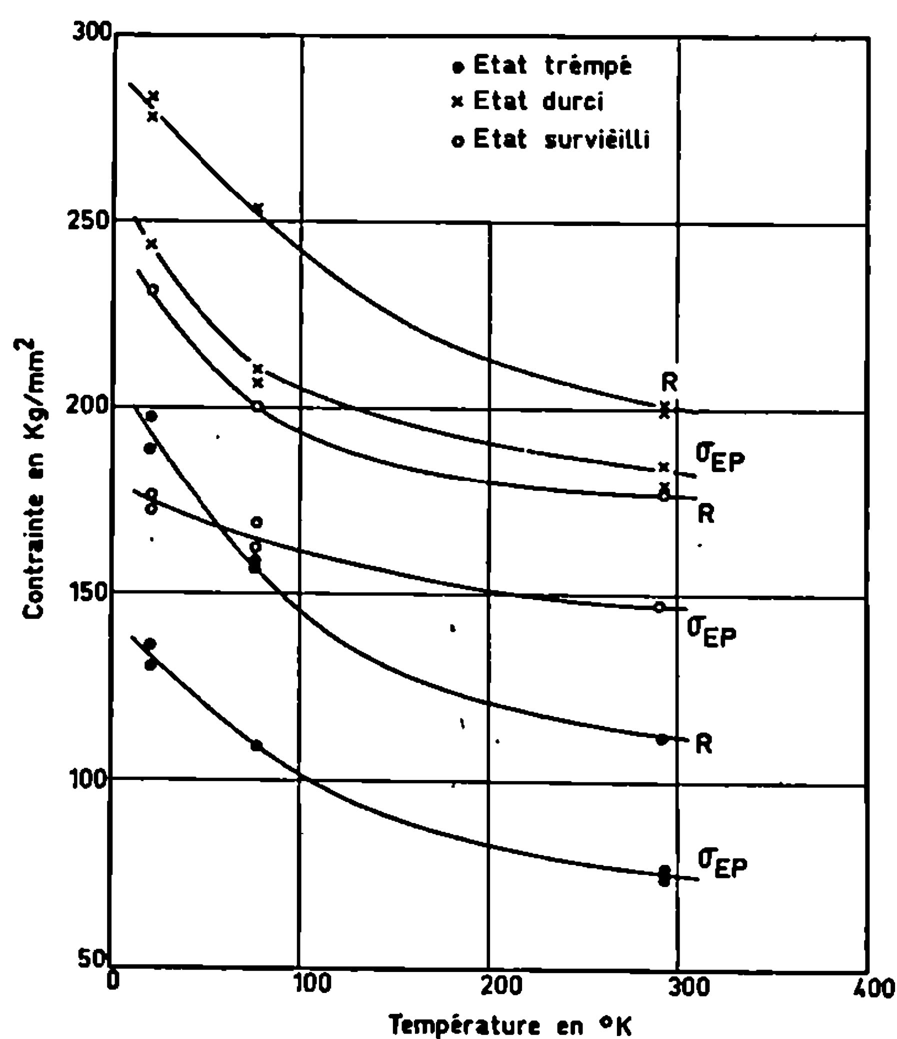


Fig. 9. — Limite élastique à 0,2 % et charge de rupture.



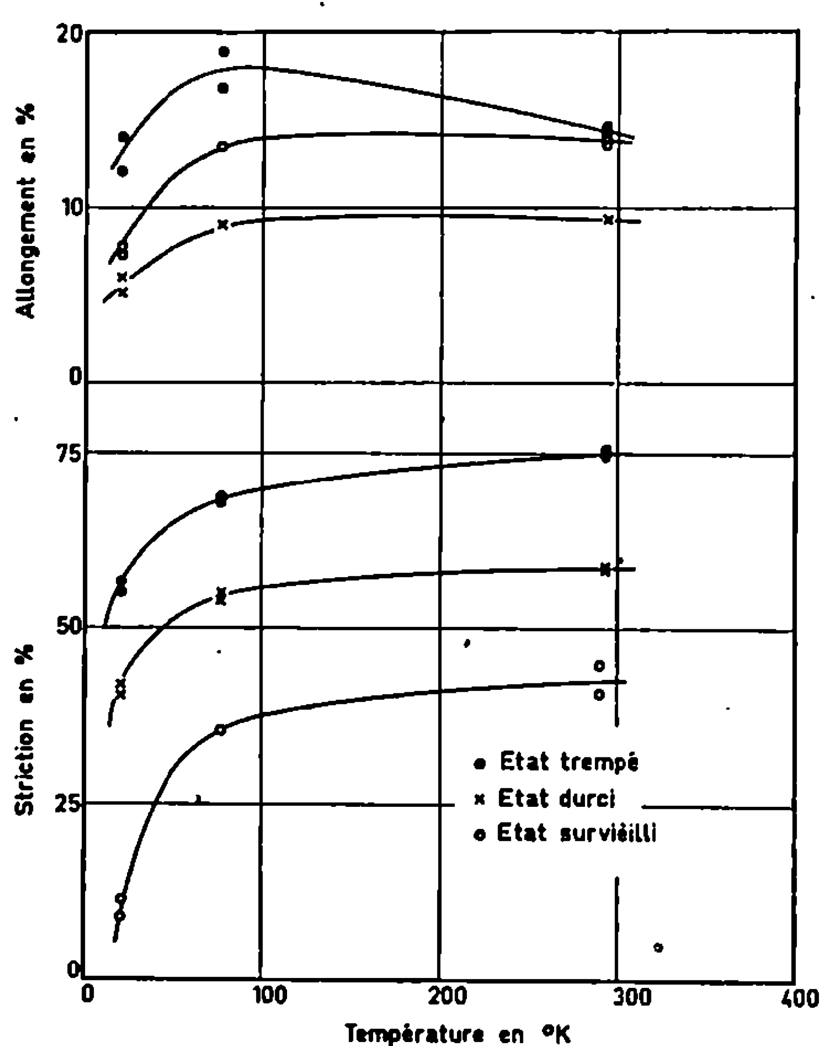


Fig. 10. Fig. 11.

Influence de la température d'essai pour trois conditions de traitement. Limite élastique proportionnelle et charge de rupture (*fig.* 10). Allongement de rupture et striction (*fig.* 11).

remis en solution ou sont trop petits, la rupture ductile est amorcée par les autres particules, plus grosses et moins nombreuses, que contient le métal. Lorsque la taille des précipités augmente et que les plus gros d'entre eux atteignent la taille critique, il y a formation de petites cupules. Dans l'état survieilli tous les précipités ont une taille suffisante et il y a une bonne corrélation entre le nombre et la dimension des cupules et la répartition des précipités. La striction est alors minimale. Nos observations montrent de plus que la taille critique est voisine de 150 Å et que cette dimension ne dépend pas de façon importante de la température d'essai. Dans le cas de l'acier étudié la forme allongée des précipités et leur orientation définie par rapport au réseau de la matrice doivent également jouer un rôle.

Conclusion. — En étudiant simultanément la structure, les propriétés mécaniques et les faciès de rupture, nous avons montré que dans le cas d'un acier maraging les précipités utilisés pour durcir le métal ne jouent un rôle direct dans la formation de la rupture de faciès ductile que si leur dimension est supérieure à une certaine taille critique, qui est plus grande que la dimension des précipités qui correspond au durcissement maximal. L'évolution des caractéristiques mécaniques et du faciès de rupture s'explique bien à partir des modifications de la structure au cours du revenu.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) G. Henry et J. Plateau, *La Microfractographie* (chap. 2.2), Éditions *Métaux*.
(2) R. F. Decker, J. T. Easch et A. J. Goldman, *A. S. M. Trans. Quart.*, 55, 1962, p. 58.
(3) S. Floreen et G. R. Speich, *Ibid.*, 57, 1964, p. 714.
(4) G. P. Miller et W. I. Mitchell, *J. I. S. I.*, 203, 1965, p. 899.
(5) B. G. Reisdorf, *A. S. M. Trans. Quart.*, 56, 1963, p. 783.
(6) J. M. Chilton et C. J. Barton, *Ibid.*, 60, 1967, p. 528.
(7) A. J. Baker et P. R. Swann, *Ibid.*, 57, 1964, p. 1008.
(8) H. Conrad, *Ibid.*, 57, 1964, p. 747.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française, 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'interaction entre la nitrocellulose et divers solvants.* Note (*) de M. **Jacques Dubar**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure au microcalorimètre Calvet de la chaleur totale d'interaction entre diverses nitrocelluloses et quelques solvants (méthylcellosolve, acétate de *n*-butyle, nitrobenzène, dinitrate d'éthylène glycol), a permis de mettre en évidence l'influence du taux d'humidité, du degré de cristallinité et du taux d'azote de la nitrocellulose. Il existe une corrélation entre le pouvoir solvant et la chaleur d'interaction. On a pu définir deux zones de comportement de la nitrocellulose vis-à-vis du solvant.

Les données thermodynamiques sur la chaleur intégrale de dissolution des nitrocelluloses dans les solvants sont peu nombreuses. Elles concernent surtout les gélatinisants du type cétone et du type ester. Les principaux travaux dans ce domaine sont ceux de Calvet [1] et de son équipe, ou ceux de savants russes tels que Gal'perin et Moseev [2].

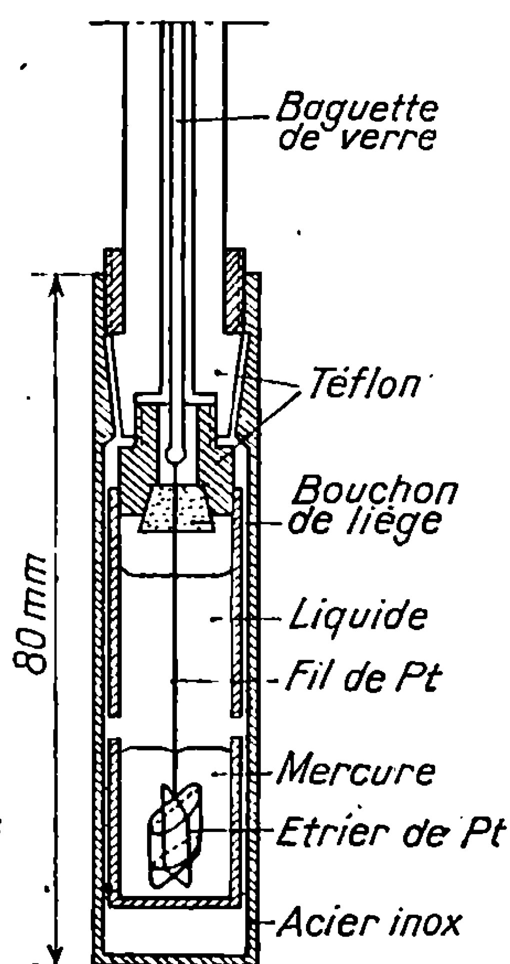


Fig. 1.

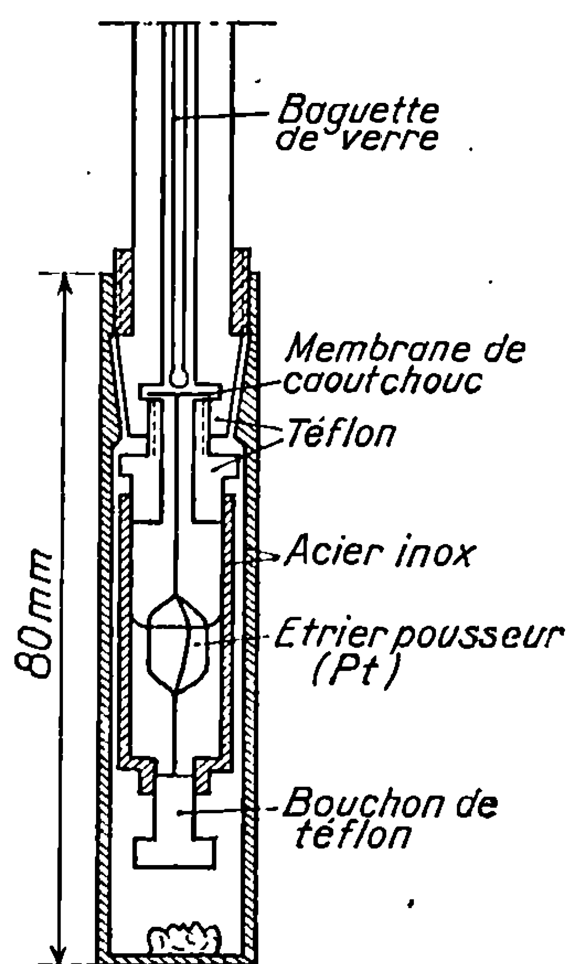


Fig. 2.

Dans le présent travail, on étudie par microcalorimétrie la chaleur totale d'interaction entre des nitrocelluloses de taux d'azote, d'humidité et de cristallinité variés, et quelques solvants du type ester (acétate de *n*-butyle, méthylcellosolve), dérivé nitré (nitrobenzène) ou ester nitrique (dinitrate d'éthylèneglycol ou « nitroglycol »). Une mesure a été faite avec le nitrométhane et la nitroglycérine.

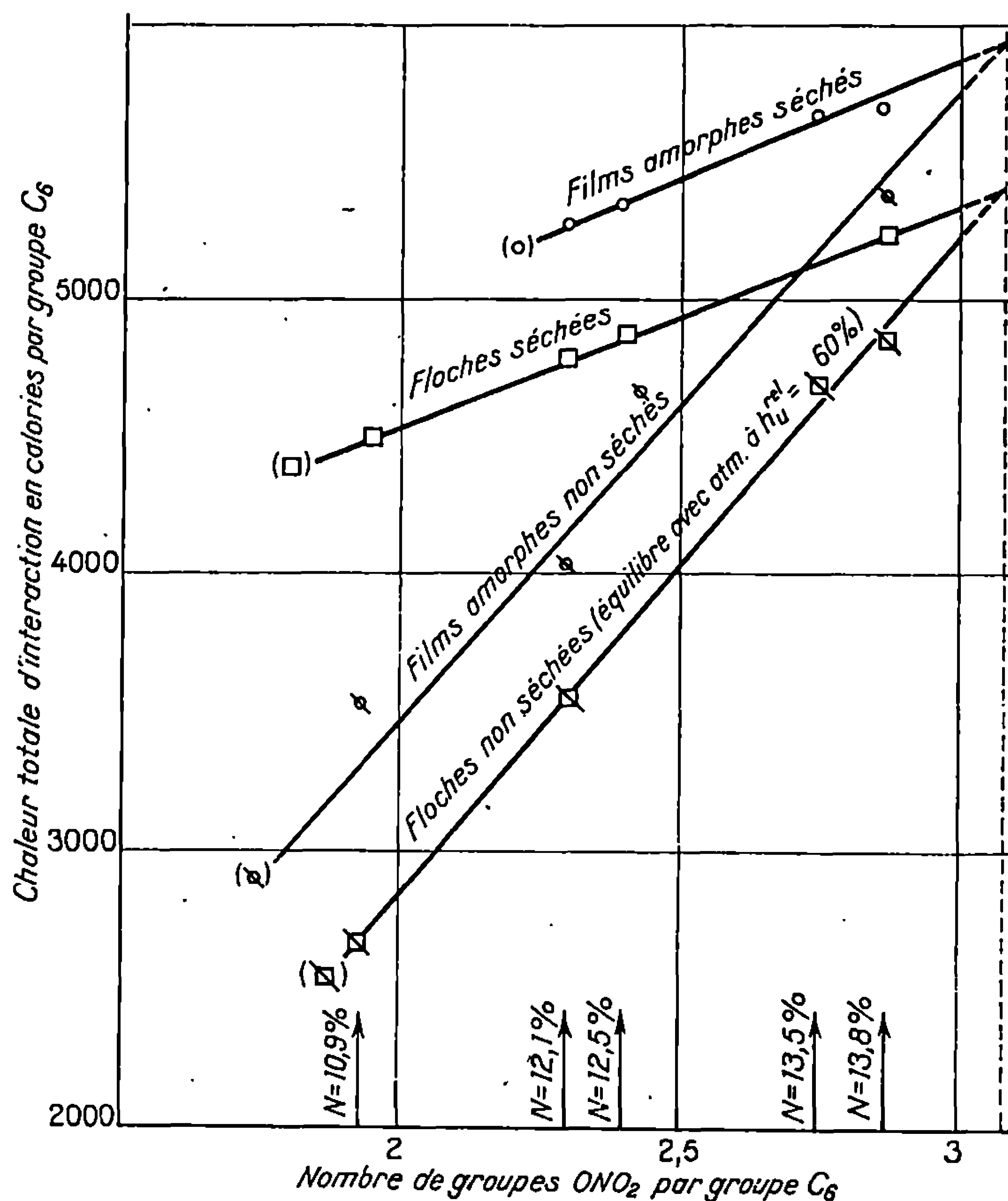


Fig. 3.

Mode opératoire. — La mesure de la chaleur totale d'interaction se fait à l'aide d'un microcalorimètre type Tian-Calvet, décrit en particulier par E. Calvet ([1]). L'appareillage a été mis au point à l'I.R.C.H.A. par Mme Wevert pour d'autres travaux.

Cellules de mesure. — Deux types de cellules ont été employées :

Cellule n° 1 (*fig.* 1). — L'échantillon de nitrocellulose (environ 20 mg) est placé dans un étrier de platine suspendu au bout d'un fil de même métal placé dans la partie inférieure d'une cellule en acier inoxydable et recouvert de mercure. Le mercure est surmonté du solvant (4,5 cm³). La réaction est déclenchée en tirant l'étrier dans le solvant. Dans certains cas, la nitrocellulose est séchée à 45° sous courant d'azote sec pendant 15 h avant d'être recouverte de mercure.

Cellule n° 2 (*fig.* 2). — La nitrocellulose est placée au fond d'une cellule en acier inoxydable identique à la précédente. 2 cm³ de solvant sont placés dans un godet, fermé par un bouchon de téflon et situé dans la partie supérieure de cette cellule. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, le bouchon de téflon est poussé, s'escamote et le solvant tombe sur la nitrocellulose.

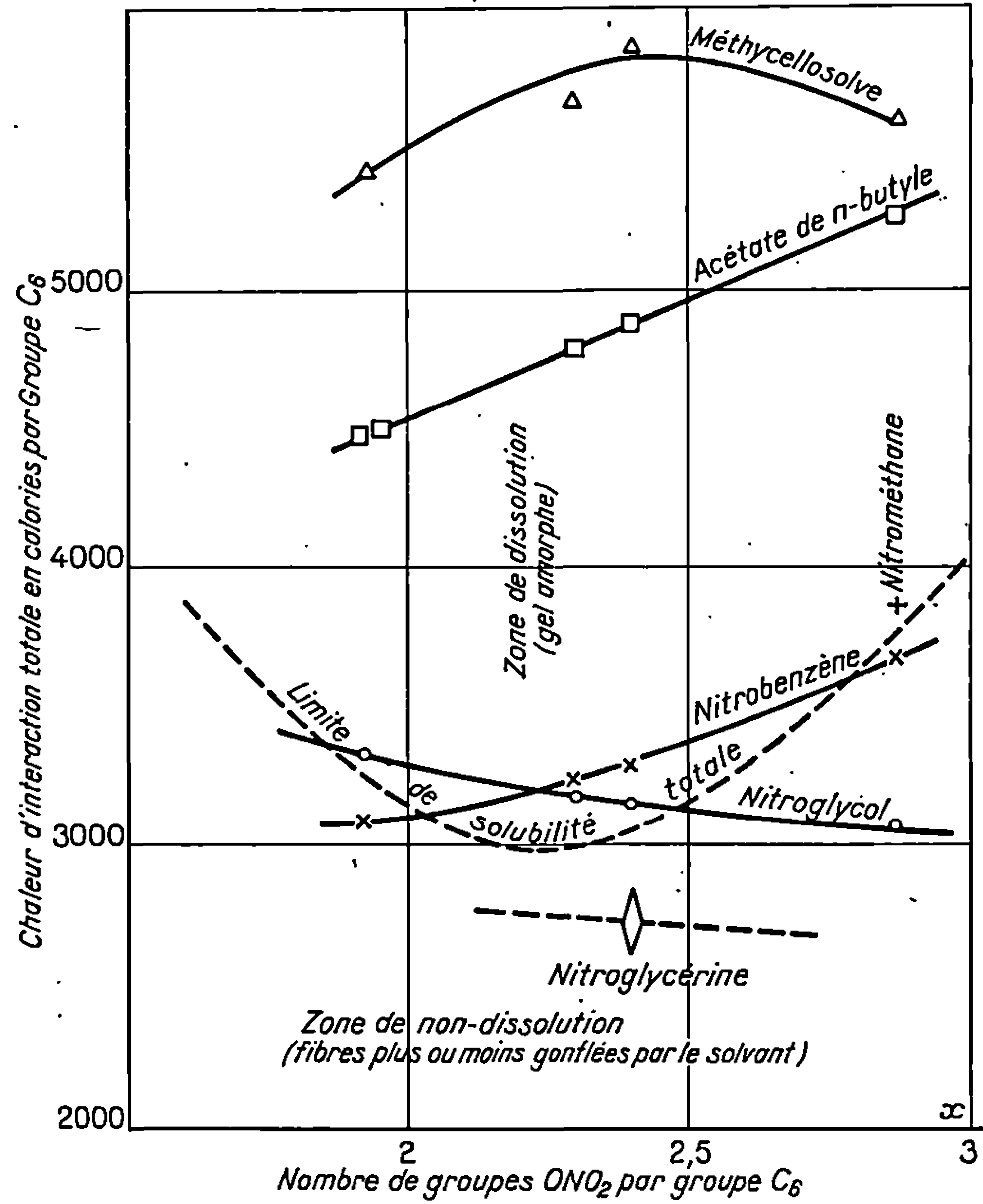


Fig. 4.

Échantillons utilisés. — Les nitrocelluloses ont été obtenues par nitration de linters blanchis. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Taux d'azote (%)	13,8.	13,5.	12,5.	12,1.	10,9.
Viscosité intrinsèque (dl/g) dans l'acétate de butyle à 25°C	13,9	3,65	2,80	4,35	4,19

Ces dernières ont été mises en contact avec les solvants, soit sous forme de films dits « amorphes », transparents et non biréfringents, soit sous forme de fibres (floches). Les échantillons étaient, soit séchés, soit non séchés ou en équilibre avec une atmosphère à 60 % d'humidité relative.

Les solvants ont été distillés et séchés sur sulfate de soude.

Mesure et étalonnage. — La mise en équilibre thermique est contrôlée par la stabilité de la ligne de base. On déclenche la réaction et l'on enregistre la déviation du galvanomètre relié au thermocouple. Le retour à la ligne de base se fait généralement en 1 h environ. En débitant une puissance connue dans une résistance placée dans de l'eau au centre d'une

cellule de mesure, on déduit le rapport entre la surface et la quantité de chaleur dégagée.

La chaleur mesurée dans les conditions ci-dessus pour les nitrocelluloses est appelée « chaleur totale d'interaction ». Dans certains cas, la dissolution n'est pas totale (*voir* ci-dessous) à la température du microcalorimètre (23°C).

RÉSULTATS. — *Influence de l'état physique et du taux d'azote de la nitrocellulose.* — La figure 3 donne les valeurs obtenues dans le cas de l'acétate de *n*-butyle. On constate que les films « amorphes » donnent une chaleur d'interaction plus grande que les fibres. Cette différence est égale à la chaleur de fusion des fibres, produit du degré de cristallinité par la chaleur moyenne de fusion d'un domaine cristallisé de ces fibres; elle est de l'ordre de 2 cal/g. L'humidité de l'échantillon a une forte influence. La différence des chaleurs de dissolution entre l'échantillon sec et humide est due à l'énergie de fixation de l'eau sur les groupes OH résiduels. Cette énergie peut être évaluée à environ 3 600 cal par mole d'eau, ce qui est bien de l'ordre de grandeur des énergies de liaison hydrogène.

Influence de l'état physique et du solvant. — La figure 4 donne les résultats obtenus avec divers solvants dans le cas des fibres *sèches*. Si l'on observe au microscope le gel obtenu dans la cellule après arrêt du dégagement thermique, gel dont la structure n'évolue pratiquement plus ensuite, on constate que les points expérimentaux peuvent être classés en deux zones sur le graphique : pour l'une la dissolution est totale, pour l'autre on retrouve après contact un gel plus ou moins gonflé révélant encore des parties biréfringentes. La limite de solubilité totale tracée n'est définie qu'avec une assez grande imprécision.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson et Cie, Paris, 1956.
(2) GAL'PERIN et MOSEEV, *Colloïd J.* (U. S. S. R.), 19, 1957, p. 179.

(*Institut de Recherche chimique appliquée, Service des Poudres,*
12, *quai Henri-IV, Paris,* 4e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la gélification du système hétérogame 3-4 fonctionnel : acide tricarballylique-pentaérythritol. Essai d'interprétation de la notion de fonctionnalité fictive.* Note (*) de MM. **Claude M. Bruneau** et **Philippe Burgaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'à l'intérieur du domaine de variation du rapport r, rapport du nombre de fonctions acide au nombre de fonctions alcool du système réel hétérogame 3-3 fonctionnel : acide tricarballylique-triméthylol-propane, ce système présentait une contrainte supplémentaire de comportement par rapport au modèle théorique le plus probable. En particulier nous avons pu mettre en évidence deux sous-domaines contigus, situés de part et d'autre d'une valeur $r = r_0$, à l'intérieur desquels, la simple attribution d'une fonctionnalité fictive $f' > 3$ à l'un, puis à l'autre des constituants, permet de déduire immédiatement, de la courbe de transition critique du système théorique le plus probable, celle du système réel étudié.

Afin de rechercher l'origine physicochimique de l'existence de ces fonctionnalités fictives, nous avons porté notre attention sur le système 3-4 fonctionnel acide tricarballylique-pentaérythritol chimiquement proche du précédent. Il ne s'en distingue en effet et *a priori*, que par la fonctionnalité nominale du polyalcool monomère, elle-même différente de celle du polyacide monomère, ce qui entraîne une variation de la fonctionnalité (nodale) moyenne $\overline{\overline{F}}$ en fonction de r selon une loi connue, les sites réactifs alcool étant, par ailleurs, également tous primaires.

Les deux constituants du mélange (acide tricarballylique, F 162°C et pentaérythritol, F 264°C) purifiés par recristallisations ont été polycondensés sous courant d'azote. Les points de gélification ont été déterminés selon le critère habituel et mesurés par dosage conductimétrique des fonctions acide libres [1], La valeur de r à la gélification est la valeur de r du mélange initial. En effet, dans les conditions de l'expérience (température : 213°C, temps de gélification : 5 à 8 mn), le départ éventuel d'une partie des constituants par distillation est négligeable dans tout le domaine de r étudié.

Les résultats expérimentaux conduisent au tracé de la courbe de transition critique sous deux représentations possibles selon que les points de gélification sont exprimés en taux de réaction des groupements fonctionnels acide, p_A (courbe Q'S'T') ou alcool, $p_B = rp_A$ (courbe q'S't') en fonction de r.

Les équations des courbes correspondantes, relatives au système 3-4 fonctionnel théorique le plus probable ([2]) (courbes QST et qSt), à l'intérieur du domaine :

$$\frac{1}{\overline{F}-1} \leqq r \leqq \overline{F}-1$$

sont $p_A = (r+1)/r\overline{F}$ et $p_B = (r+1)/\overline{F}$, avec

$$\overline{F} = \frac{\sum f m_f}{\sum m_f} = f_A f_B \left(\frac{r+1}{f_A + r f_B}\right)$$

ou

$$p_A = \frac{1}{r f_B} + \frac{1}{f_A} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{f_A} + \frac{1}{r f_B},$$

c'est-à-dire, puisque $f_A = 3$ et $f_B = 4$:

$$p_A = \frac{1}{4r} + \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{4},$$

alors que : $\overline{F} = 12(r+1)/(3+4r)$.

D'une façon générale, on constate, là encore ([1]), que la gélification du système réel est atteinte pour un taux de réaction plus faible que ne le prévoit la théorie ([2]), le système se comportant comme s'il possédait une fonctionnalité moyenne fictive $\overline{F}'$ plus grande que sa fonctionnalité moyenne nominale $\overline{F}$.

Les caractéristiques de cette fonctionnalité moyenne fictive ainsi que celles de ses deux composantes peuvent se déduire de l'ensemble des résultats expérimentaux dont la convergence permet de déceler sur $p_B(r)$ deux lois de variations linéaires de part et d'autre d'un point de rupture de pente R dont l'abscisse $r_0 = 1{,}25$ est la même que dans le cas du système acide tricarballylique-triméthylol-propane ([1]). Les équations correspondantes sont les suivantes :

$$r \leqq r_0 : \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{4b}, \quad \text{avec} \quad b = \frac{3}{2};$$

$$r \leqq r_0 : \quad p_B = \frac{r}{3a} + \frac{1}{4}, \quad \text{avec} \quad a = \frac{5}{4};$$

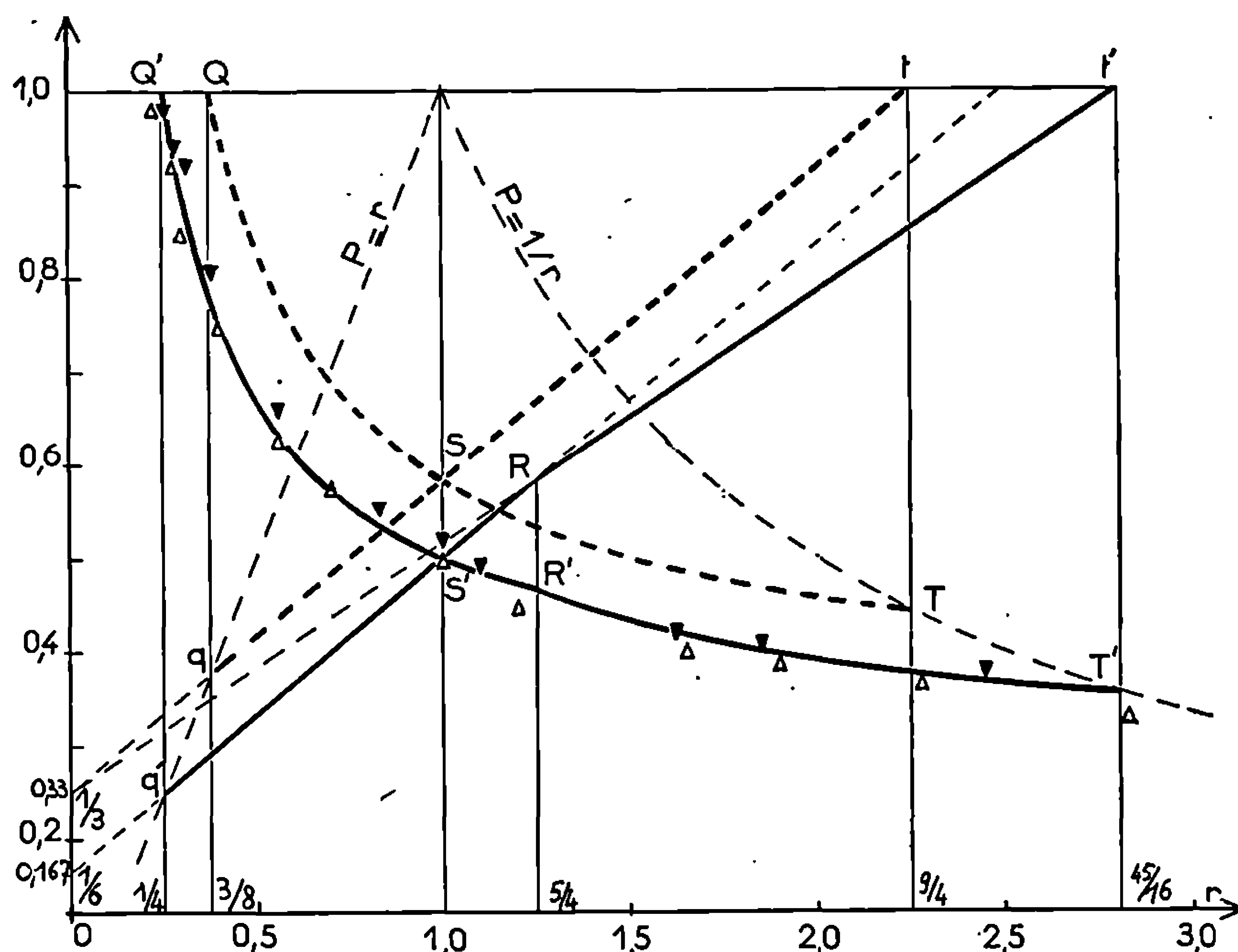
la valeur r_0 vérifiant la relation générale :

$$r_0 = \frac{f_A\left(1-\frac{1}{b}\right)}{f_B\left(1-\frac{1}{a}\right)}$$

qui exprime l'égalité des fonctionnalités moyennes fictives à la limite commune des deux sous-domaines de variation de r.

Ainsi, dans tout le domaine $r \geq r_0$ on retrouve pour l'acide tricarballylique une fonctionnalité fictive $f'_A = af_A = 3,75$, alors que le pentaérythritol conserve sa fonctionnalité réelle $f_B = 4$, tandis que dans tout le domaine $r \leq r_0$, le pentaérythritol présente une fonctionnalité fictive $f'_A = bf_B = 6$, l'acide tricarballylique conservant sa fonctionnalité réelle $f_A = 3$.

Si l'on exclut, pour les raisons que nous avons déjà exposées ([1]), toute possibilité de réalisation de réactions secondaires du type éthérification



Courbes de transitions critiques comparées du système hétérogame 3-4 fonctionnel et du système réel correspondant acide tricarballylique-pentaérythritol. (Δ, échantillons entièrement solubles; ▼, échantillons comportant le minimum de phase insoluble).

ou anhydridisation et si l'on admet que l'existence de ces fonctionnalités fictives traduit un mécanisme particulier du processus réel de polycondensation, l'étude comparative des systèmes étudiés jusqu'ici semble montrer que la contrainte attachée au type de système réel envisagé, caractérisée par les facteurs multiplicatifs a de f_A et b de f_B est propre à chaque constituant et se manifeste notamment dans le domaine où celui-ci est en excès. Le sous-ensemble gélifiable du système réel apparaît donc comme étant composé respectivement et préférentiellement d'une proportion moindre ($1/a$) de molécules de polyacide ou ($1/b$) de molécules de polyalcool ([1]) par rapport au sous-ensemble statistique gélifiable le plus probable ([2]).

L'introduction dans la théorie, de ces paramètres correctifs, suggérés par les résultats expérimentaux, permet d'interpréter, respectivement pour chaque sous-domaine, et indifféremment, plusieurs hypothèses d'origine

physicochimique, plus ou moins liées entre elles, d'ailleurs : modification (ici, exaltation) de la *réactivité* des sites portés par les unités appartenant aux chaînes macromoléculaires, conduisant à une tendance accrue à la réalisation de liaisons intramoléculaires — c'est-à-dire de structures cycliques — et entraînant par suite, prématurément, la gélification, pour des causes d'origine purement thermodynamique (effet de substitution) ([3]) ou liées à la structure spatiale ([4]), ou enfin une *pré-séparation de phase* — (basée sur des observations effectuées par microscopie électronique ou ultra-filtration) ([5]) — excluant respectivement une proportion $(1 - 1/a)$ de molécules de polyacide, ou $(1 - 1/b)$ de molécules de polyalcool, du sous-ensemble statistique gélifiable le plus probable.

Des études ultérieures portant sur d'autres systèmes réels comportant notamment des sites doués, *a priori*, de *réactivités* différentes devraient permettre de préciser l'origine du comportement particulier des systèmes réels par rapport au modèle théorique.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) C. M. Bruneau et P. Burgaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1422.

([2]) C. M. Bruneau, *Thèse*, Paris, 1965; Ann. Chim., 1, 1966, p. 271.

([3]) M. Gordon et G. R. Scantlebury, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964; *Proc. Roy. Soc.* (London), A 292, 1966, p. 380.

([4]) K. A. Andrianov et V. N. Yemelyanov, *J. Macromol. Se.* (*Chem.*), A, 1, (3), 1967, p. 455.

([5]) E. G. Bodalek, E.R. Moore, S. S. Lévy et C. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sc.*, 8, 1964, p. 625.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C.N.R.S., École supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse de la microstructure de polyisoprènes riches en additions* 3,4 *et* 1,2 *par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **François Assioma** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé le déplacement chimique ($\delta = 1,67.10^{-6}$) du groupe méthyle des additions 3,4 dans les polyisoprènes en solution benzénique. La différence avec le déplacement chimique ($\delta = 1,63.10^{-6}$) des additions 1,4 *trans* s'avère trop grande pour être négligée dans les analyses. Nous avons aussi trouvé que le pic à $\delta = 1,25.10^{-6}$ dans CCl_4 correspond aux protons du groupe méthylénique en β des liaisons doubles des additions 1,2 et 3,4.

Dans une première Note ([1]), nous avons montré comment l'utilisation de polyisoprènes constitués exclusivement par des additions 1,4 *cis* et 3,4 variant dans des proportions comprises entre 17 et 60 % avait permis de résoudre le problème du dosage des additions 3,4 par spectrométrie

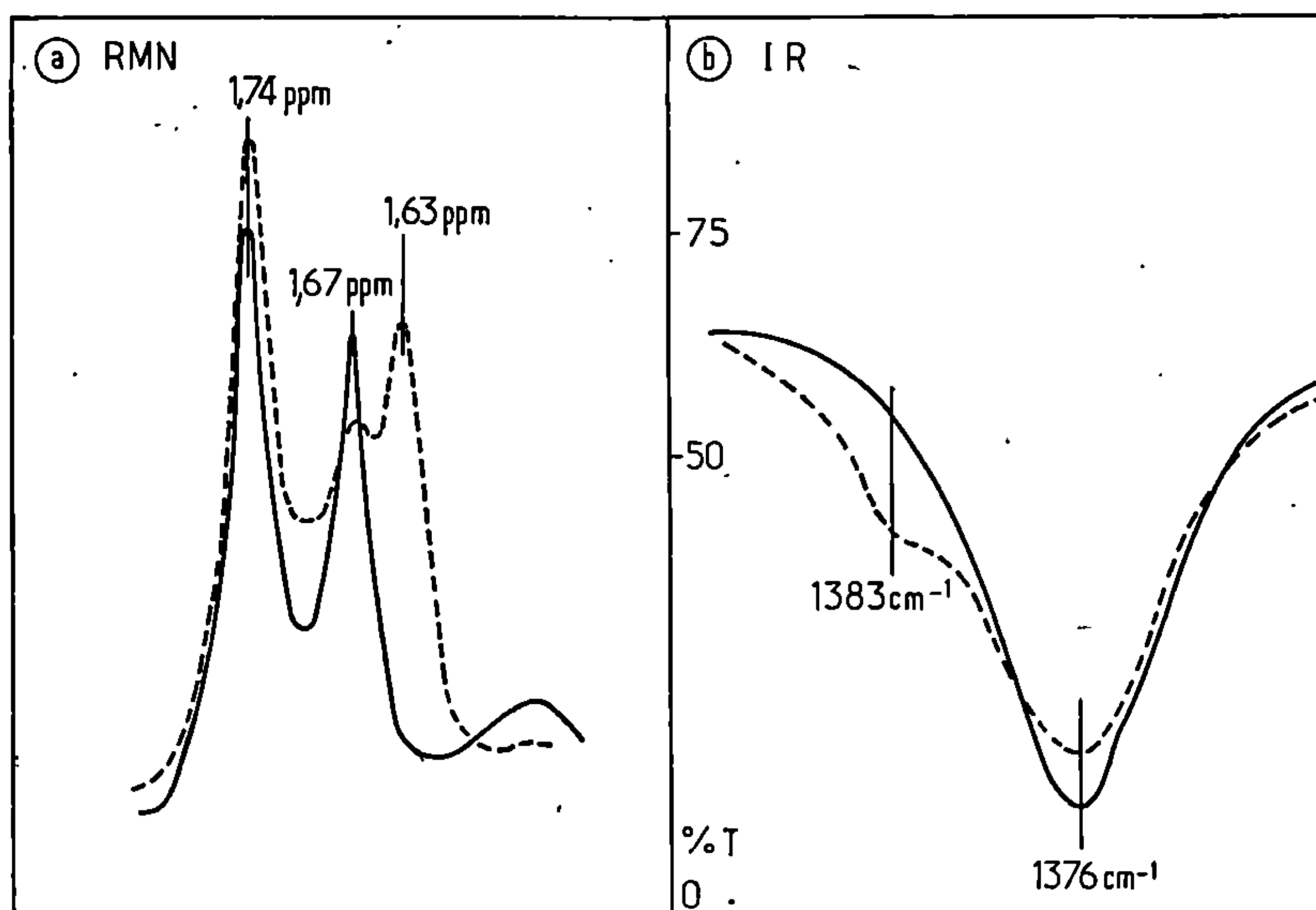


Fig. 1. — Spectres de polyisoprènes 1,4 *cis* + 3,4 et 1,4 *cis* + 3,4 + 1,4 *trans*.

a. R.M.N. : pics des groupes méthyles, solutions à 3 g/100 cm³ dans C_6D_6, référence TMS;
b. Infrarouge : absorptions $\delta_s CH_3$, solutions à 0,3 g/100 cm³ dans CCl_4, cellules de 5 mm.

infrarouge. Dans celle-ci, nous allons montrer que l'emploi des mêmes échantillons en spectrométrie de R. M. N. à 100 MHz permet de prouver que les déplacements chimiques des protons des groupes méthyles des additions 3,4 et 1,4 *trans* sont différents et que le pic observé à $1,25.10^{-6}$ dans CCl_4 est dû aux protons du groupe méthylénique en β des additions 3,4 et non à des cyclisations. L'étude de polyisoprènes 1,2 + 3,4

confirme cette assignation ainsi que celle du proton tertiaire en α des additions 3,4.

La confrontation de nos résultats à ceux de Chen [(2), (3)] nous amène à faire les remarques suivantes :

1° Nos résultats confirment les déplacements chimiques des protons éthyléniques des additions 1,4, $-CH_2-C(CH_3)=\underline{CH}-CH_2-$, et des additions 3,4; $\underline{CH_2}=C(CH_3)-CH(-)-CH_2-$, qui servent au dosage relatif des additions 1,4 total (*cis* + *trans*) et 3,4.

2° Notre étude des spectres des polyisoprènes 1,4 *cis* + 3,4 en solution dans C_6H_6 et C_6D_6 confirme la valeur du déplacement chimique des

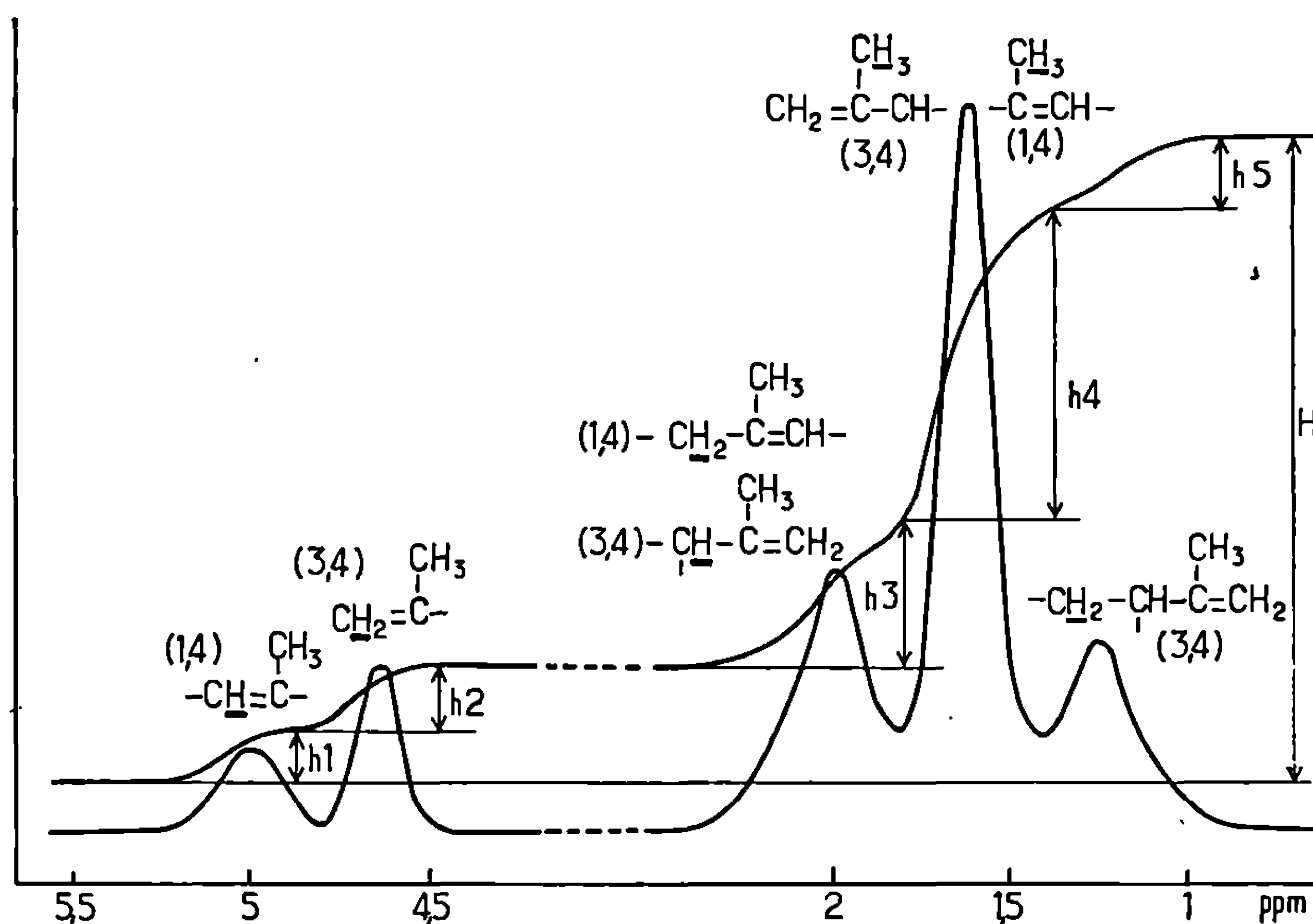


Fig. 2. — Spectre de R.M.N. d'un polyisoprène 1,4 *cis* + 3,4 avec sa courbe d'intégration (solution dans CCl_4).

protons du groupe méthyle des additions 1,4 *cis*, soit $1{,}76.10^{-6}$. Par contre, elle montre que la valeur du déplacement chimique des protons du groupe méthyle des additions 3,4 est $1{,}67.10^{-6}$ (*fig.* 1 *a*) et donc que les dépla-

Tableau des résultats expérimentaux.

Polymères 1,4 *cis* + 3,4.	$>C=C<^H$ h_1.	$^H_H>C=C<$ h_2.	Infrarouge $\varepsilon^{888}_{3,4}$ (cm⁻¹).	$CH_3\,\beta$ h_5.	% insaturation.	h_3 théor. / h_3 mes.
63/37........	16	19	192	20	96	1,03
60/40........	14	19	188	21	97	1,00
42/58........	8	22	195	20	94	1,07
40/60........	8	23	188	21	95	1,06
83/17........	15	6	188	6	102	0,90
63/37........	12	14	191	15	98	1,03
61/39........	13	17	190	16	103	0,95
75/25........	9	6	195	7	105	0,98

cements chimiques des groupes méthyles des additions 3,4 et 1,4 *trans* sont différents, contrairement à l'hypothèse qu'avait faite Chen ([3]) à la suite de mesures réalisées à 60 MHz sur des échantillons relativement pauvres en additions 3,4. Notons ici que l'analyse qualitative des spectres infrarouges élimine toute ambiguïté quant à l'assignation du pic à $1,67.10^{-6}$, puisque la bande d'absorption des additions 1,4 *trans* dont le maximum serait à $1383\ cm^{-1}$ est inexistante (*fig.* 1 *b*). L'analyse quantitative de ces spectres est elle-même très satisfaisante puisque les taux d'additions 3,4 déterminés par R. M. N. permettent de recalculer un coefficient d'absorption constant pour les vibrations du groupe isopropényle des additions 3,4 à $888\ cm^{-1}$ (colonne 3 du tableau et première Note citée en référence). Par ailleurs, les études infrarouges et R. M. N. d'un échan-

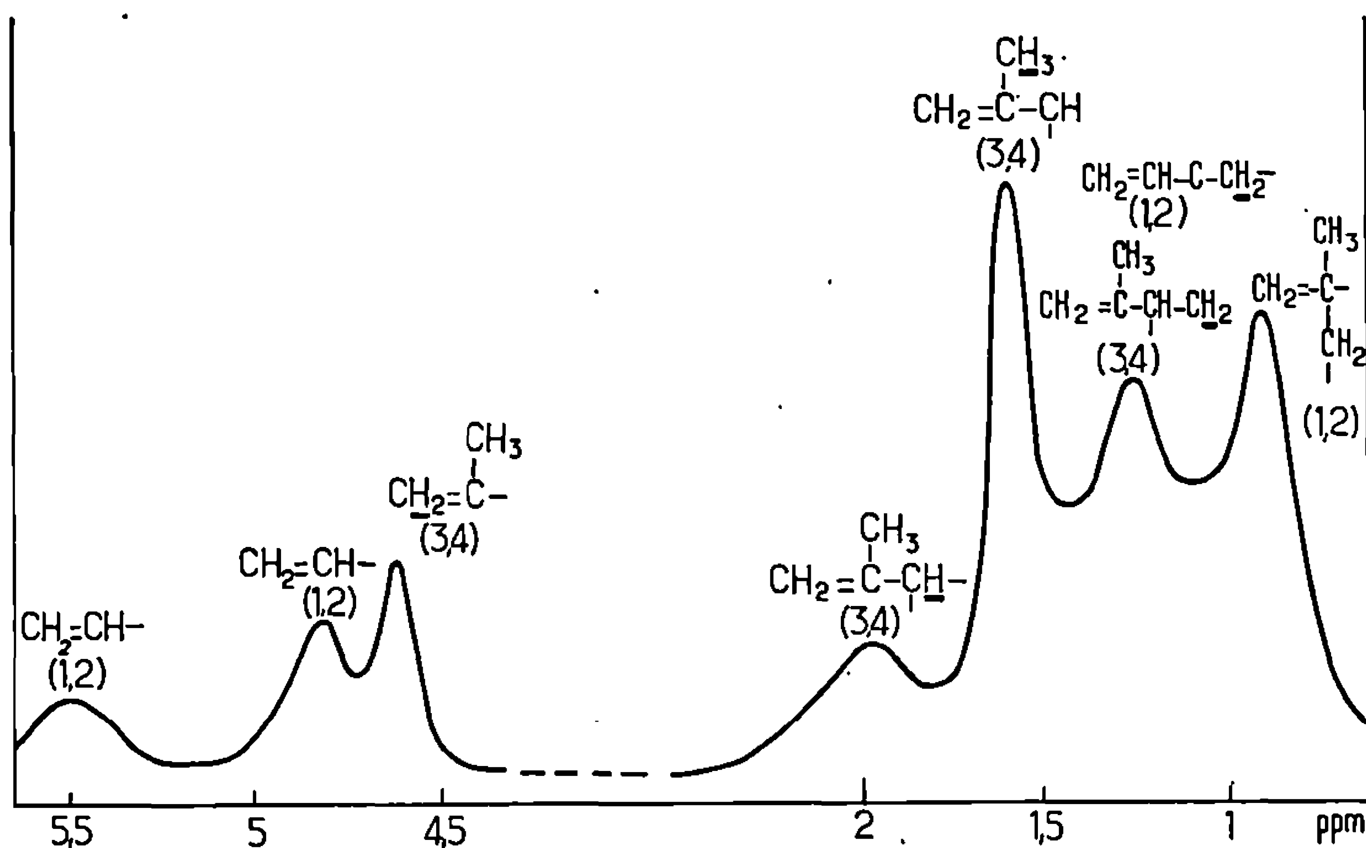


Fig. 3. — Spectre de R.M.N. d'un polyisoprène 1,2 + 3,4 (solution dans CCl_4).

tillon contenant des teneurs notables des trois modes d'addition 1,4 *cis*, 1,4 *trans* et 3,4 confirment ces résultats :

Infrarouge : 66 % 1,4 *cis*, 15 % 3,4, 21 % 1,4 *trans*;

R. M. N. : 63 % 1,4 *cis*, 15 % 3,4, 23 % 1,4 *trans*.

3° L'intégration, réalisée suivant la méthode précise du balayage de champ, des spectres de polyisoprènes 1,4 + 3,4 nous a permis d'assigner sans ambiguïté aux protons du groupe méthylénique en β de la double liaison des additions 3,4 : $H_2C{=}C(CH_3){-}\overset{|}{C}H{-}\underline{CH_2}{-}$, le pic observé à $1,25.10^{-6}$ dans CCl_4. En effet, on voit sur la figure 2 et dans les colonnes 3 et 5 du tableau des résultats expérimentaux que la surface du pic à $1,25.10^{-6}$ est systématiquement égale, à la précision de la détermination près, à celle du pic relatif aux protons éthyléniques des additions 3,4 à $4,63.10^{-6}$. Ceci confirme l'hypothèse déjà émise par Chen ([4]) et infirme celle de Binder ([5]) qui attribuait ce pic à la présence de parties cyclisées

dans les chaînes. On voit aussi dans la colonne 6 du tableau que les taux d'insaturation calculés par comparaison de l'intégrale des pics à 5,02 et 4,63.10^{-6} à l'intégrale totale, sont voisins de 100 %.

4° Une dernière précision concerne le pic à 2.10^{-6} dans CCl_4. Son intensité s'interprète facilement en attribuant ce pic non seulement aux protons des groupes méthyléniques des additions 1,4, mais aussi au proton en α de la double liaison des additions 3,4. On peut voir dans la colonne 7 du tableau que, pour tous les échantillons, la valeur du rapport de la hauteur ainsi calculée de l'intégrale du pic à 2.10^{-6} à la hauteur mesurée est sensiblement égale à l'unité.

A titre de complément, on voit, sur la figure 3, le spectre d'un polyisoprène ne contenant que des additions 1,2 et 3,4. L'absence d'additions 1,4 se traduit bien sur le spectre par la diminution du pic à 2.10^{-6}. L'augmentation très importante du pic à 1,25.10^{-6} confirme son assignation aux groupes méthyléniques en β de la double liaison puisque l'hypothèse de l'existence de parties cyclisées dans les chaînes peut être rejetée comme dans le cas précédent.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) F. Assioma, J. Cornibert et J. Marchal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1025.

(2) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134.

(3) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1793.

(4) Hung Yu Chen, *Polymer Letters*, 4, 1956, p. 1007.

(5) J. L. Binder, *Polymer Letters*, 4, 1966, p. 19.

(*Centre de Recherche sur les Macromolécules, C.N.R.S.,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage thermométrique du sodium.* Note (*) de MM. **Jacques Rondeau** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs montrent qu'on peut doser rapidement et avec une bonne précision les ions Na^+ par thermométrie en formant le complexe $NaAlF_4$ par addition d'un sel d'aluminium (titrant) à la solution d'ions Na^+ (à doser) renfermant des ions fluorure et un sel d'ammonium (acétate, tartrate, citrate, borate).

Le dosage des cations alcalins, et du sodium en particulier, demeure encore tributaire de procédés chimiques laborieux et seules les méthodes spectrophotométriques ont pu en accélérer l'exécution. Ayant déjà montré nous-mêmes, dans une Note antérieure ([1]) l'intérêt du dosage thermométrique dans le cas du potassium, nous avons recherché un procédé analogue applicable au sodium.

En ce qui concerne l'appareillage utilisé pour cette investigation nous renvoyons à nos publications antérieures [([1]), ([2])].

Parmi les réactifs, peu nombreux, du sodium, utilisables en gravimétrie, il ne peut être question du pyroantimoniate ou des acétates d'uranyle dont les précipités sodiques se forment trop lentement pour donner lieu à un effet thermique exploitable. Nous avons en outre vérifié qu'il en était de même lorsqu'on utilise comme titrants en milieu hydroalcoolique, des méthoxyarylacétates de potassium et tout spécialement les sels de l'acide α-méthoxy-naphtylacétique et de l'acide α-méthoxyparachlorophénylacétique, proposés récemment ([3]) pour le dosage gravimétrique du sodium.

La formation de complexes fluorés alumino-sodiques dont on connaît l'insolubilité fut mise à profit depuis longtemps pour doser les ions fluorure par potentiométrie et conductimétrie, plus récemment pour doser le sodium par gravimétrie; nous renvoyons à une publication de l'un de nous ([2]) pour des indications plus complètes sur la composition des cryolithes précipitées dans ces réactions de dosage.

Ayant constaté que ces réactions étaient suffisamment rapides pour être justiciables d'une méthode d'analyse thermométrique, nous en avons envisagé trois modalités d'application au dosage du sodium.

1. L'utilisation, comme titrant, d'acide fluoaluminique H_3AlF_6, obtenu par action d'acide fluorhydrique sur l'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité n'est pas à recommander en raison de son caractère corrosif aux concentrations qu'il est nécessaire d'utiliser.

2. L'addition de fluorure d'ammonium de titre connu à la solution de sodium à doser contenant des ions Al^{3+} en excès, conduit bien à la formation de complexes fluorés produisant des effets thermiques nets,

mais la position des brisures de l'enthalpogramme enregistré ne semble pas dépendre de la quantité de sodium.

3. L'utilisation d'un sel d'aluminium comme titrant d'une solution contenant des ions sodium en présence de fluorure s'avère par contre une voie très fructueuse à exploiter par thermométrie, à condition toutefois de choisir un milieu qui limite à un seul la formation des complexes fluorés.

Lorsqu'on ajoute en effet la solution titrante ($AlCl_3$, 2 M par exemple) à une solution de chlorure de sodium contenant du fluorure d'ammonium en quantité suffisamment importante, on constate que se forment successivement des complexes NaF, x AlF_3 (x = 1, 2, 3, 4) qui sont décelés par des brisures nettes de l'enthalpogramme enregistré. Si, par contre, on opère en présence d'agents présentant une action tampon ou complexante (des expériences sont en cours pour essayer d'expliquer le phénomène) on peut limiter la formation des complexes au premier d'entre eux, le tétrafluoaluminate $NaAlF_4$ bien connu et l'on obtient ainsi des enthalpogrammes très simples et bien exploitables.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus pour ce dosage thermométrique du sodium sont relatés dans la publication de l'un de nous (²) où il apparaît que des additions convenables de sels d'ammonium (tartrate, citrate, acétate, borate) à la solution à doser permettent de former le seul complexe $NaAlF_4$ de façon suffisamment rapide et quantitative pour que le dosage soit possible avec une précision de l'ordre de 1 % sur des solutions pouvant atteindre la dilution de M/100.

Remarque. — Il serait souvent utile de pouvoir doser chacun des cations sodium et potassium en mélange. Or, si la méthode utilisant le tétraphénylborate de sodium permet d'effectuer commodément le dosage thermométrique du potassium en présence de sodium (¹) il n'est pas aussi facile de suivre thermométriquement la formation des complexes fluorés pour espérer doser le sodium sans que le potassium interfère. Nous avions pensé que l'addition de borate d'ammonium en excès suffisant aurait permis d'éliminer le potassium sous forme de KBF_4 insoluble avant de titrer thermométriquement le sodium. Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que ce tour de main sera sans doute avantageux lorsqu'on aura pu s'affranchir du facteur de correction actuellement nécessaire pour ramener les teneurs trouvées pour le sodium dans les limites de précision acceptables.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(¹) J. Rondeau, M. Legrand et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 579.
(²) J. Rondeau, *Thèse*, Lyon, 1967.
(³) M. Holzapfel, P. Nenning et P. Schlegel, *Z. Anal. Chem.*, 213, 1965, p. 401.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement thermique du formiate de cobalt hydraté étudié avec un nouveau thermo-analyseur.* Note (*) de MM. **Guy Perinet** et **Le Van My**, transmise par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle chambre de rayons X combinée avec un microscope chauffant a permis un examen détaillé des diverses étapes de la décomposition thermique du formiate de cobalt, sous atmosphère d'argon. Contrairement au formiate de nickel, la formation du métal est précédée par celle d'oxydes.

Des études précédentes sur le formiate de nickel ([1]) avaient été réalisées avec une nouvelle chambre de rayons X à chauffage optique, permettant d'examiner au microscope l'échantillon pendant le traitement thermique.

Nous avons repris les mêmes études en remplaçant le nickel par le cobalt, ce métal présentant l'intérêt d'être très proche du nickel, au point que les diagrammes de diffraction de rayons X des formiates hydratés soient sensiblement identiques.

Rappelons les principes de l'appareil : l'échantillon introduit dans un tube en verre de Lindemann (ou de silice quand on dépasse 400°) est soumis, à l'intérieur d'une enceinte en « pyrex » balayée par un gaz protecteur, à un chauffage optique. On suit au microscope les changements de texture de l'échantillon (variation de couleurs, dégazage, contraction, etc.). On peut arrêter à volonté le chauffage et prendre le diagramme de diffraction X. Pendant la pose on peut contrôler l'état de l'échantillon et même laisser le chauffage dans les cas par exemple où une phase est stable dans un certain domaine de température.

L'avantage essentiel de la méthode est la suppression des modifications subies par l'échantillon pendant les manipulations inhérentes au prélèvement dans un four (hydratation, carbonatation, etc.). Quant à l'avantage par rapport aux chambres de rayons X chauffantes, il est dû au fait que l'échantillon reste constamment visible.

Le formiate de cobalt bihydraté a été introduit dans des tubes en verre de Lindemann de 0,3 mm de diamètre intérieur et de 5 mm de long environ. Le chauffage a toujours eu lieu avec un balayage d'argon, préférable à l'azote car des nitrures peuvent se former dès 200° ([2]). Les chauffages ont été conduits à température constante pendant des temps de quelques minutes à quelques heures.

Les tubes porte-échantillons étaient placés dans la chambre, verticalement, avec l'extrémité supérieure ouverte; néanmoins du fait que la zone chauffée avait environ 1 mm de haut, la partie supérieure de l'échantillon, en retard thermique, formait une sorte de bouchon freinant la sortie des gaz, d'où une influence possible de ces gaz sur la réaction.

Une étude préliminaire par analyse thermique différentielle effectuée sous argon avec une montée en température de 300°/h avait mis en évidence

deux pics endothermiques. Un prélèvement d'échantillon après le premier pic donnait aux rayons X un diagramme de substance amorphe tandis qu'un prélèvement après le deuxième pic correspondait à un mélange CoO + Co cubique + Co hexagonal.

Le premier endotherme correspond à une déshydratation, d'ailleurs réversible; quant au second, il est provoqué par la décomposition.

L'analyse aux rayons X donne beaucoup plus de renseignements. On constate les faits suivants à mesure que la température monte :

1° à 90° le formiate initial de couleur rose corail devient violet vif tandis que l'échantillon se contracte légèrement. Le diagramme obtenu est amorphe;

2° à 100° l'échantillon prend une teinte plus grise et il y correspond une nouvelle phase X non signalée, à notre connaissance, dans la littérature, à savoir : m 6,50 Å; m 6,30 Å; F 6,00 Å; m 5,12 Å; m 4,07 Å; m 3,95 Å; f 3,23 Å; m 3,08 Å;

3° à 110° il se produit un important dégazage et l'échantillon devient vert, il y correspond la forme instable de l'oxyde cobalteux;

4° à 120° la couleur devient noir et l'échantillon se contracte légèrement; nous sommes en présence d'un mélange oxyde cobalteux stable et oxyde salin Co_3O_4;

5° entre 120 et 180° se place un épisode d'équilibre entre CoO et Co_3O_4 : Co_3O_4 disparaît d'abord puis reparaît;

6° à 180° CoO finit par rester seul;

7° à 200° le cobalt apparaît sous ses deux formes cristallographiques;

8° à 300° le cobalt cubique prédomine nettement en présence de traces de cobalt hexagonal et d'oxyde cobalteux.

Il se confirme ainsi que le formiate anhydre est amorphe; il nous a d'ailleurs été impossible de le faire recristalliser par chauffage; après 5 h à 95° le diagramme est toujours amorphe et si l'on prolonge le chauffage il commence à apparaître les raies de la phase X. Il doit s'agir d'un composé basique et la réaction n'est pas réversible comme la déshydratation du formiate initial.

Quant à l'oxyde cobalteux instable, il avait déjà été signalé par Leicester et Redman ([3]), puis par Doremieux ([4]) lors de thermolyses d'acétate de cobalt; mais alors que ces auteurs avaient constaté la présence des deux variétés cristallines de cet oxyde avec prépondérence de la forme cubique, par contre avec le formiate nous n'avons obtenu que la forme hexagonale.

Cettte forme instable se transforme comme nous l'avons dit ci-dessus en Co O et Co_3O_4.

Le fait de trouver l'oxyde salin en même temps que l'oxyde cobalteux n'a rien d'exceptionnel, si l'on se réfère aux travaux de Figlarz ([5]) qui ont porté sur la thermolyse de quelques sels d'acidopentammines cobaltiques.

Mais nous avons constaté en outre un équilibre dans la formation de ces deux oxydes; en effet, à mesure que la température monte, la teneur en oxyde salin diminue au profit de CoO et l'oxyde cobalteux reste seul, puis Co_3O_4 reparaît brusquement en forte teneur mais cette fois-ci les deux oxydes sont parfaitement cristallisés alors que leur état cristallin antérieur était défectueux (raies très larges).

Quant à la formation du cobalt métal sous ses deux formes cristallines, elle est conforme avec les observations de nombreux chercheurs avec la particularité que la variété cubique prédomine toujours et si l'on chauffe suffisamment on obtient pratiquement 100 % de cobalt cubique.

Ainsi le comportement thermique du formiate de cobalt est nettement différent de celui du formiate de nickel pour lequel on obtient directement le métal sans passer par l'oxyde.

Parallèlement à ces études des examens au microcalorimètre Calvet sont en cours pour compléter ce travail et il sera sans doute possible d'établir un schéma du mécanisme des réactions.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) G. Périnet, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 89, 1966, p. 325.
(2) N. Terao, *Revue Métal.*, 57, n° 2, 1960, p. 96.
(3) J. Leicester et M. J. Redman, *J. Appl. Chem.*, 12, n° 8, 1962, p. 357.
(4) J. L. Dorémieux, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 579.
(5) M. Figlarz, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2780.

(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône*
et *Centre de Recherche de Microcalorimétrie,*
26, *rue du* 141e *R.I.A., Marseille,* 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation des alliages uranium-carbone par l'oxygène : surtempératures.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

Le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction entraîne diverses perturbations des résultats expérimentaux. L'une d'entre elles, la variation apparente du coefficient d'expansion en fonction de la pression, a été utilisée pour calculer facilement les surtempératures qui par ailleurs ne peuvent pas être mesurées avec précision.

Le phénomène de surtempérature qui accompagne nécessairement toute réaction exothermique risque d'en perturber sensiblement la vitesse, même si cette dernière est mesurée sur des échantillons de petites dimensions. Nous avons essayé d'en estimer l'importance dans la réaction de l'oxygène sur les alliages uranium-carbone [(1), (2), (3)] et tenté d'y rattacher certaines anomalies précédemment rencontrées, notamment en régime parabolique.

Rappelons que la cinétique de cette réaction, étudiée entre 550 et 1000°C, sous des pressions d'oxygène allant de 10 à 700 mm de mercure, est linéaire jusqu'au voisinage de 800°C et devient parabolique au-delà de cette température, par suite d'une évolution de la texture de l'oxyde formé. La constante de vitesse k et la pression P du gaz sont liées par une relation du type

$$k = \frac{AP}{1+BP}.$$

Une première anomalie est constatée si, au lieu de considérer l'épaisseur e du carbure disparu, on s'intéresse à l'épaisseur e' de l'oxyde formé. En ce cas, la constante de vitesse est bien encore de la forme $k' = A'P/(1+B'P)$, mais à une température donnée les coefficients B et B' (4) qui devraient être égaux sont différents, bien que dans les deux cas, l'adsorbant et l'adsorbat soient les mêmes.

Les valeurs suivantes pour ces constantes ont été relevées (tableau I) entre 850 et 1050°C (régime parabolique) à partir des courbes

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{AP} + \frac{B}{A} \quad \text{et} \quad \frac{1}{k'} = \frac{1}{A'P} + \frac{B'}{A'}.$$

Tableau I.

T(°C) ...	850.	900.	950.	1000.	1050.
B	$2,19.10^{-3}$	$2,12.10^{-3}$	$2,31.10^{-3}$	$2,29.10^{-3}$	$2,52.10^{-3}$
B'	$3,16.10^{-3}$	$3,27.10^{-3}$	$3,59.10^{-3}$	$3,55.10^{-3}$	$3,11.10^{-3}$

Une seconde anomalie réside dans le sens de la variation, avec la pression, du coefficient d'expansion apparent :

$$z = \frac{e'}{e} = \sqrt{\frac{k'}{k}}.$$

La figure 1 montre en effet qu'à toutes températures, il diminue quand la pression croît. Or l'accroissement de P ne peut apparemment qu'entraîner la formation d'une plus grande proportion d'oxyde U_3O_8 dans le produit

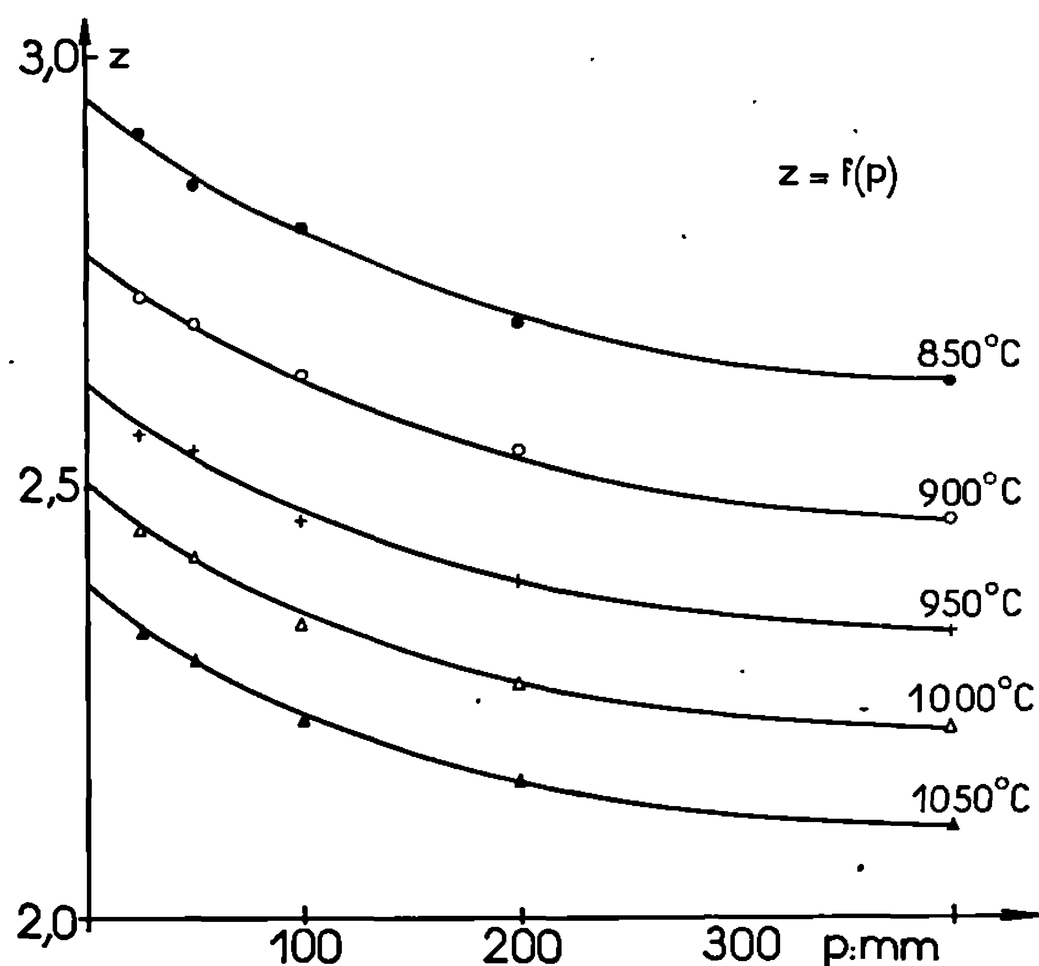


Fig 1.

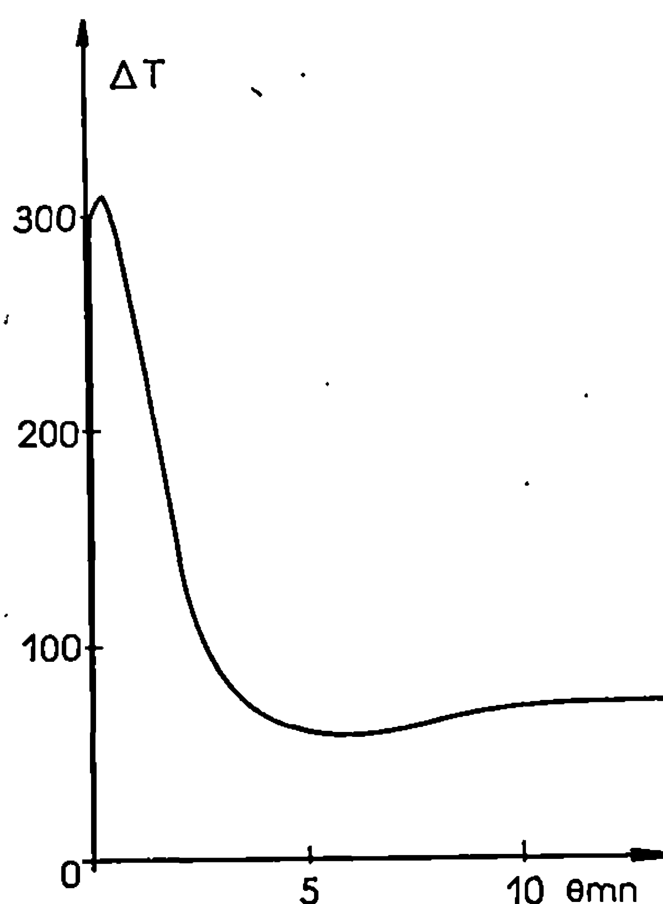


Fig. 2.

de la réaction, oxyde qui possède vis-à-vis du carbure, un coefficient d'expansion (1,84) supérieur à celui de l'oxyde UO_2 (1,35). Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'un examen à la microsonde électronique révèle que, pour une même température (900°C) d'obtention sous deux pression très différentes (25 et 400 mm de mercure), la couche d'oxyde possède sensiblement la même composition dans toute son épaisseur.

Ces anomalies semblent pouvoir résulter d'un phénomène de surtempérature. Nous avons mis en évidence expérimentalement un tel phénomène, en mesurant l'écart de température existant entre la surface de l'échantillon et celle de l'enceinte réactionnelle.

La figure 2 représente en régime parabolique cet écart en fonction du temps, sous une pression de 400 mm et pour une température de 1000°C; elle montre un pic important ($\Delta T_m = 300°C$) de courte durée (6 mn), suivi d'un palier correspondant à une surtempérature de régime ($\Delta T_r = 80°C$). Ce palier doit résulter de l'apport sensiblement constant de calories prove-

nant de l'attaque des arêtes de l'échantillon de forme parallélépipédique qui, continuellement mises à nu, s'oxydent selon une loi linéaire, même aux températures élevées. ΔT_m et ΔT_r croissent avec la pression et la température.

Cet aspect de la courbe peut servir à identifier un régime parabolique.

Cependant, la croissance de la couche d'oxyde rend les mesures de surtempérature délicates et toujours erronées par défaut. Nous avons donc préféré calculer ces surtempératures à partir de la variation appa-

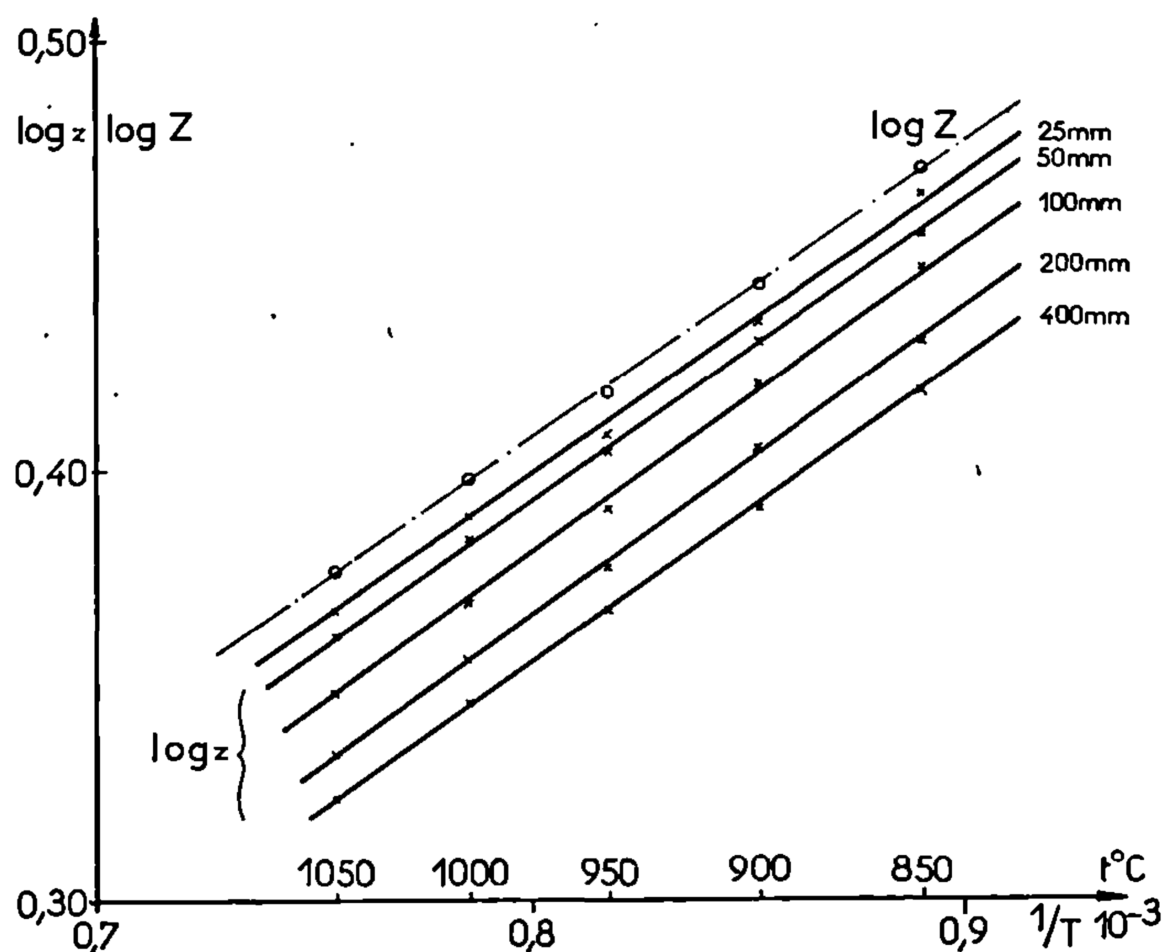


Fig. 3.

rente du coefficient d'expansion avec la pression. En effet, cette variation ainsi que le montre la microanalyse électronique ne peut résulter que de l'apparition d'une surtempérature de régime.

On peut alors considérer que les courbes de la figure 1 représentent en réalité $z = f(\Delta T_r)$. En les extrapolant pour $p = 0$, c'est-à-dire $\Delta T = 0$, on obtient aux différentes températures, le coefficient d'expansion réel Z, en l'absence de surtempératures.

A l'aide des valeurs ainsi trouvées, la courbe $\log Z = f(1/T)$ a été construite (on voit que le coefficient d'expansion réel, varie avec la température en suivant une loi de type Arrhenius) et comparée sur la figure 3 aux courbes expérimentales $\log z = f(1/T)$.

Pour une température et une pression donnée, on détermine graphiquement la surtempérature de régime à partir de la différence d'abscisse entre les courbes log Z et log z.

Le tableau II résume les valeurs ainsi obtenues.

TABLEAU II.

T°(C)....	850.				950.				1050.			
P (mm)...	400	200	100	25	400	200	100	25	400	200	100	25
ΔT_r (°C)...	102	76	47	15	126	97	61	19	152	120	67	26

Ces valeurs permettent de connaître les constantes de vitesses réelles k et k' et de tracer $1/k = f(P)$ et $1/k' = f(P)$, courbes corrigées qui conduisent aux nouvelles valeurs de B et B′ indiquées dans le tableau III :

TABLEAU III.

T(°C)....	850.	900.	950.	1000.	1050.
B........	$8,5.10^{-3}$	$8,1.10^{-3}$	$8,3.10^{-3}$	$8,4.10^{-3}$	$8,4.10^{-3}$
B′.......	$8,2.10^{-3}$	$8,4.10^{-3}$	$8,1.10^{-3}$	$8,2.10^{-3}$	$8,5.10^{-3}$

Aux erreurs expérimentales près, on a bien B = B′ la première anomalie signalée disparaît, ce qui confirmerait le bien-fondé de notre hypothèse de départ.

Le résultat le plus intéressant de cette étude réside cependant dans la possibilité d'atteindre indirectement à partir des variations apparentes du coefficient d'expansion, les surtempératures « de régime » qui, expérimentalement, ne peuvent jamais être mesurées avec précision.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) J. BESSON, C. MOREAU et J. PHILIPPOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4079.

(2) C. MOREAU et J. PHILIPPOT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 560.

(3) C. MOREAU et J. PHILIPPOT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 887.

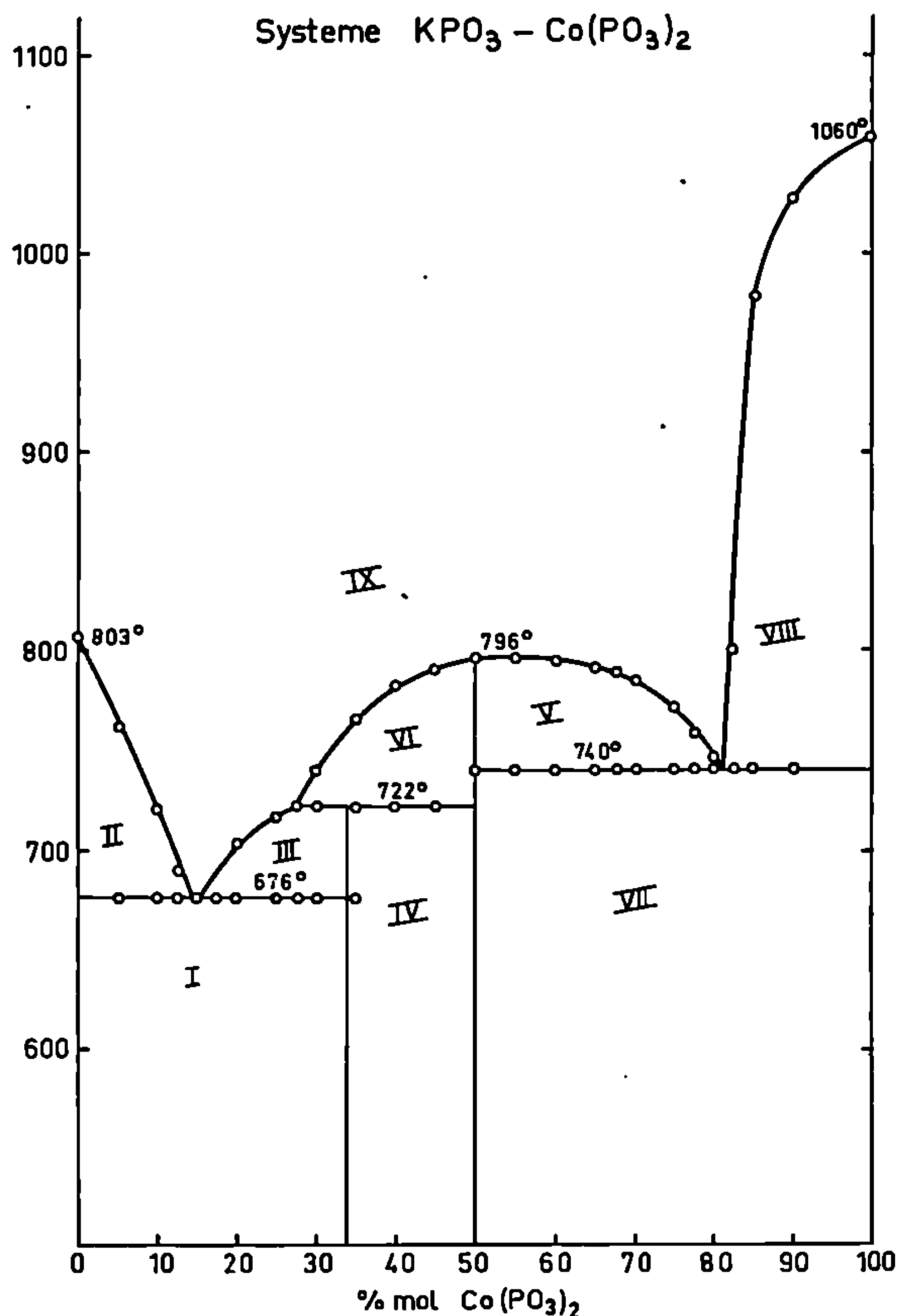
(4) A et A′ ne peuvent pas être égaux car ces termes contiennent E, énergie d'activation ($A = A_0 e^{-E/RT}$) dont la valeur diffère selon qu'elle est calculée à partir de e ou de e' (2).

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire métaphosphate de potassium-métaphosphate de cobalt.* Note (*) de Mlle **Blandine Thonnerieux**, MM. **Duc Tranqui**, **André Durif** et Mme **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot**, transmise par M. Louis Néel.

Le diagramme d'équilibre $Co(PO_3)_2$-KPO_3 montre l'existence de deux composés définis : $CoK(PO_3)_3$ et $CoK_2(PO_3)_4$. Ce dernier composé non encore signalé est monoclinique avec une maille : $a = 11,11$ Å, $b = 12,58$ Å, $c = 7,627$ Å, $\beta = 102°53'$, contenant quatre unités moléculaires. Il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies $(PO_3)_\infty$.

Des études récentes [(1), (2)] ont montré l'existence du composé $CoK(PO_3)_3$ mais aucune étude d'ensemble du système KPO_3-$Co(PO_3)_2$ n'a été faite à ce jour. Nous avons déterminé le diagramme d'équilibre



métaphosphate de potassium-métaphosphate de cobalt par analyse thermique différentielle suivant une technique expérimentale déjà décrite (3).

Résultats. — La figure 1, explicitée par le tableau I, donne la représentation graphique de ce diagramme d'équilibre dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II. En plus du composé

TABLEAU I.

I. $KPO_3 + CoK_2(PO_3)_4$
II. KPO_3 + liquide
III. $CoK_2(PO_3)_4$ + liquide
IV. $CoK_2(PO_3)_4 + CoK(PO_3)_3$
V. $CoK(PO_3)_3$ + liquide
VI. $CoK(PO_3)_3$ + liquide
VII. $CoK(PO_3)_3 + Co(PO_3)_2$
VIII. $Co(PO_3)_2$ + liquide
IX. liquide

TABLEAU II.

Concentrations moléculaires (%).	Températures de fusion (°C).	
100 PO_3K	803	Métaphosphate de potassium
86 »	676	Eutectique E_1
66 »	721 (déc.)	$CoK_2(PO_3)_4$
50 »	796	$CoK(PO_3)_3$
19 »	740	Eutectique E_2
0 »	1060	$Co(PO_3)_2$

TABLEAU III.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $CoK_2(PO_3)_4$ *effectué à la longueur d'onde du cobalt* K_α.

h k .	*d* (obs).	*d* (calc.).	I (obs).
1 1 0......	8,22	8,21	100
0 2 0......	6,29	6,29	14
1 1 $\bar{1}$......	–	6,04	0
2 0 0......	–	5,41	0
1 1 1......	5,10	5,10	29
2 0 $\bar{1}$......	–	4,93	0
0 2 1......	–	4,80	0
2 2 0......	4,10	4,10	11
1 3 0......	3,90	3,91	11
2 2 $\bar{1}$......	3,88	3,88	61
0 0 2......	3,72	3,72	7
1 1 $\bar{2}$......	3,62	3,62	76
1 3 $\bar{1}$......	3,58	3,58	11,5
3 1 0......	3,47	3,47	29
2 0 $\bar{2}$ 3 1 $\bar{1}$ ...	3,44	3,44 3,43	51
2 2 1......	–	3,36	0
1 3 1......	3,35	3,35	74
0 2 2......	–	3,20	0
1 1 2......	3,19	3,19	26
0 4 0......	3,15	3,15	67
2 2 $\bar{2}$......	3,02	3,02	23
3 1 1......	–	2,915	0
0 4 1......	2,894	2,897	11
3 1 $\bar{2}$......	2,860	2,860	31
1 3 $\bar{2}$......	2,809	2,810	59
2 0 2......	2,787	2,789	81
3 3 0......	2,733	2,736	83

h k l.	*d* (obs).	*d* (calc.).	I (obs).
3 3 $\bar{1}$......	–	2,721	0
2 4 0......	2,720	2,720	29
4 0 0......	2,706	2,708	29
2 4 $\bar{1}$......	2,650	2,652	16
1 3 2......	–	2,593	0
2 2 2......	2,548	2,550	5
4 2 $\bar{1}$......	2,516	2,519	8,5
1 1 $\bar{3}$ 4 2 0 ...	2,490	2,492 2,488	11
2 4 1 4 0 $\bar{2}$ ...	2,464	2,467 2,465	14
1 5 0......	2,449	2,451	5
3 3 1......	2,438	2,438	5
3 0 $\bar{2}$......	–	2,406	0
0 4 2......	2,401	2,402	8
1 5 $\bar{1}$......	2 363	2,364	16
2 4 $\bar{2}$......	–	2,323	0
0 2 3 3 1 2 2 2 $\bar{3}$ ...	2,303	2,306 2,303 2,300	8
4 2 $\bar{2}$ 1 5 1 ...	2,293	2,296 2,294	8
1 1 3.....	2,269	2,269	11
3 1 $\bar{3}$......	–	2,258	0
4 2 1......	–	2,227	0
5 1 $\bar{1}$......	–	2,183	0
1 3 $\bar{3}$......	2,173	2,174	14
5 1 0......	2,136	2,135	8

$CoK(PO_3)_3$ déjà connu [(1), (2)] on observe l'existence d'un deuxième composé défini de formule $CoK_2(PO_3)_4$. L'analyse chromatographique montre que ce dernier composé est un polyphosphate en chaînes infinies : $(PO_3)_\infty$.

Étude cristallographique. — Le composé $CoK(PO_3)_3$ possède deux variétés cristallines :

a. Une forme rhomboédrique « basse température » dont la maille

$$a = 6{,}32\ \text{Å}, \qquad \alpha = 107^\circ 16'$$

renferme une unité moléculaire;

b. Une forme hexagonale « haute température » isomorphe de $BaTi(SiO_3)_3$ dont la maille

$$a = 6{,}63_7\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}79_6\ \text{Å}$$

renferme deux unités moléculaires.

La forme « basse température » est un polyphosphate en chaînes infinies alors que la forme « haute température » est un trimétaphosphate.

Le composé $CoK_2(PO_3)_4$ est monoclinique avec une maille renfermant quatre unités moléculaires dont les dimensions sont

$$a = 11{,}11\ \text{Å}, \qquad b = 12{,}58\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}62_7, \qquad \beta = 102^\circ 53'.$$

Les extinctions observées :

$$hkl, \quad \text{avec} \quad h + k = 2n,$$
$$h0l, \quad \text{avec} \quad h = 2n \text{ et } l = 2n$$

conduisent à deux groupes d'espace possibles Cc ou $C\,2/c$. Ce composé est isomorphe de $CuK_2(PO_3)$ déjà décrit (3).

Le tableau III donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé effectué à la radiation du cobalt K_α.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) A. Durif, J. C. Grenier, M. T. Pouchot et D. Tranqui, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 89, 1966, p. 273.

(2) R. Andrieu, R. Diament, A. Durif, M. T. Pouchot et D. Tranqui, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 718.

(3) M. Laügt, J. C. Guitel, A. Durif et C. Martin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 741.

(*Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S.,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la croissance épitaxiale du siliciure* Fe_3Si *lors de la cémentation en phase gazeuse du fer par le silicium.* Note (*) de MM. **Sylvain Audisio, Raymond Rivière** et **Gilbert Monnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Un traitement de cémentation du fer en phase gazeuse par le mélange des chlorures de silicium II et IV à 820°C en équilibre avec du silicium montre l'existence d'une croissance épitaxiale du siliciure Fe_3Si sur le support de fer : le siliciure Fe_3Si peut être décrit à partir du réseau du fer en substituant un sur deux des atomes de fer en position 1/2, 1/2, 1/2 par un atome de silicium.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que dès les premiers instants de la cémentation en phase gazeuse du fer par le mélange des chlorures de silicium II et IV en équilibre avec du silicium, pour une température comprise entre 800 et 1100°C, le siliciure Fe_3Si se forme localement à la surface de l'échantillon de fer. Le siliciure se présente sous l'aspect de cristaux aux formes géométriques simples. Nous nous proposons d'établir les relations existant entre ces cristaux de siliciure et le métal de base. La température choisie est 820°C, le fer se trouve à l'état α.

Les échantillons sont des plaquettes de fer (60 × 5 × 1 mm) à gros grains, préparées suivant la méthode de l'écrouissage critique [2] : les éprouvettes de fer Armco, après recuit dans l'hydrogène pendant 24 h à 950°C, sont écrouies par allongement à 3 % ; un nouveau recuit de 48 h à 880°C permet la recristallisation à gros grains du fer, la montée en température depuis 25°C jusqu'à 880°C est effectuée en 4 h.

Les échantillons de fer polis électrolytiquement sont soumis à l'action du flux gazeux (argon 80 %, $SiCl_4$ 20 %, en équilibre avec du silicium, débit 2 l/h, durées 5 à 20 mn).

Les plaquettes obtenues après un traitement de 20 mn sont recouvertes sur une de leurs faces d'un vernis protecteur (« Lacomit » 2567), les autres faces étant abrasées mécaniquement. Les échantillons ainsi préparés sont plongés dans une solution d'acide nitrique 6 M : la couche de siliciure peu attaquée [3] se détache du support de fer sur lequel elle s'est formée.

Les surfaces métalliques sont examinées au microscope optique. L'orientation des grains du fer initiaux et des cristaux de siliciure formés est déterminée par la méthode de Laue en retour.

Résultats. — 1. *Microscopie optique.* — Après un traitement de 5 mn, nous observons que la cémentation s'est faite en des points privilégiés. L'abondance et la forme des cristaux de siliciure Fe_3Si dépendent de l'orientation du métal sous-jacent et sont caractéristiques de cette orien-

tation (*fig.* 1 et 2). La dimension des cristaux varie en raison inverse de leur nombre par unité de surface (*fig.* 2). Leur répartition est influencée par les défauts et hétérogénéités de la surface du métal (rayures de polissage, piqûres de polissage, etc.).

Après un traitement de 10 mn, nous constatons que la morphologie des produits de la réaction s'est modifiée : certains grains du métal sous-jacent sont entièrement recouverts par les cristaux du siliciure Fe_3Si alors que d'autres ne le sont que partiellement. Le recouvrement se fait, soit par multiplication du nombre des cristaux dans un grain, soit par croissance autour des cristaux formés en premier (*fig.* 3).

Après un traitement de 15 mn, la surface du métal est entièrement recouverte d'une couche de siliciure Fe_3Si (*fig.* 4). Le traitement de cémentation ne modifie pas la forme et la dimension des grains initiaux. L'aspect varie d'un grain à l'autre, mais pour un grain déterminé il reste le même. Nous observons des dénivellations parfois très marquées (*fig.* 5 et 6) aux limites intercristallines.

2. *Radiocristallographie.* — Les diagrammes de Laue en retour obtenus sur les grains de fer avant cémentation et sur les grains correspondant de siliciure sont identiques.

Interprétation des résultats. — Les cristaux de siliciure Fe_3Si qui apparaissent à la surface de l'échantillon de fer sont orientés par le grain sous-jacent, ils croissent de façon épitaxiale. Dans un grain déterminé, tous les petits cristaux s'orientent de la même manière, s'assemblent et donnent un cristal unique. La croissance épitaxiale s'explique si l'on considère que le siliciure Fe_3Si est obtenu à partir du réseau du fer α en substituant un sur deux des atomes de fer situés au centre des cubes, par un atome de silicium et ceci dans toutes les directions (*fig.* 7) [4]. Les diverses conditions pour qu'il y ait épitaxie [5] (concordance paramétrique, concordance des plans de grandes densités atomiques, concordance des directions de grandes densités atomiques) sont alors remplies. Quant aux dénivellations observées aux limites intercristallines, elles sont dues à des vitesses de réaction différentes suivant les directions de croissance du siliciure.

Explication de la Planche.

Fig. 1 et 2. — Cristaux de siliciure Fe_3Si orientés par le métal sous-jacent.

Fig. 3. — Croissance du siliciure autour des cristaux formés en premier.

Fig. 4. — Surface d'un échantillon entièrement recouverte par le siliciure Fe_3Si.

Fig. 5 et 6. — Dénivellations aux limites intercristallines.

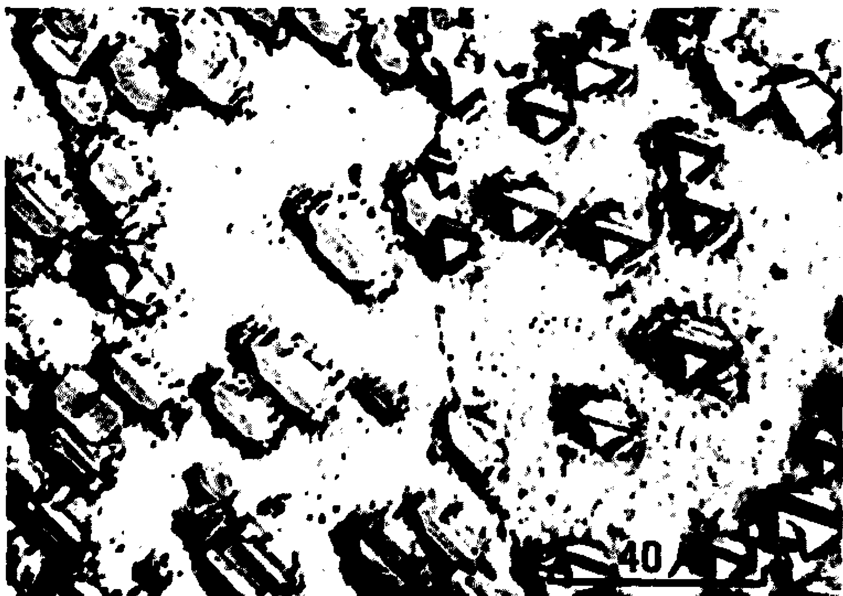


Fig. 1.



Fig. 2.

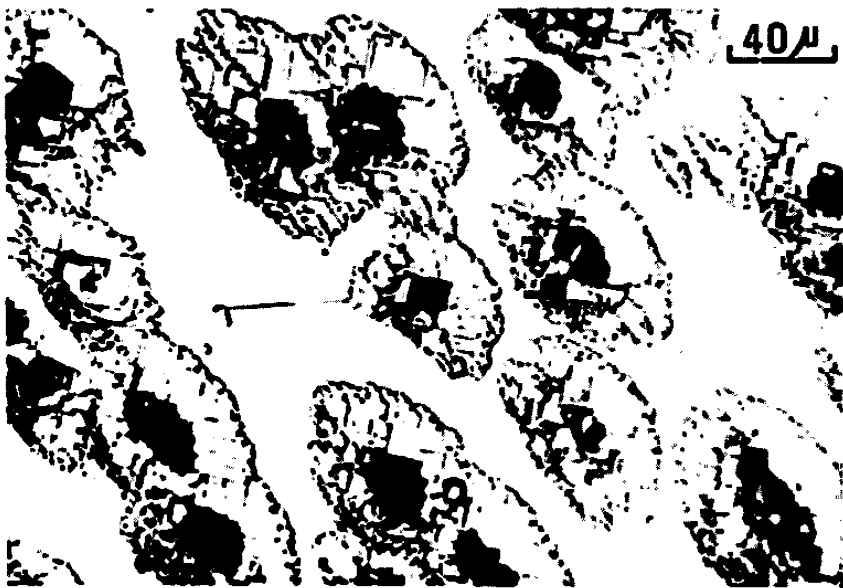


Fig. 3.

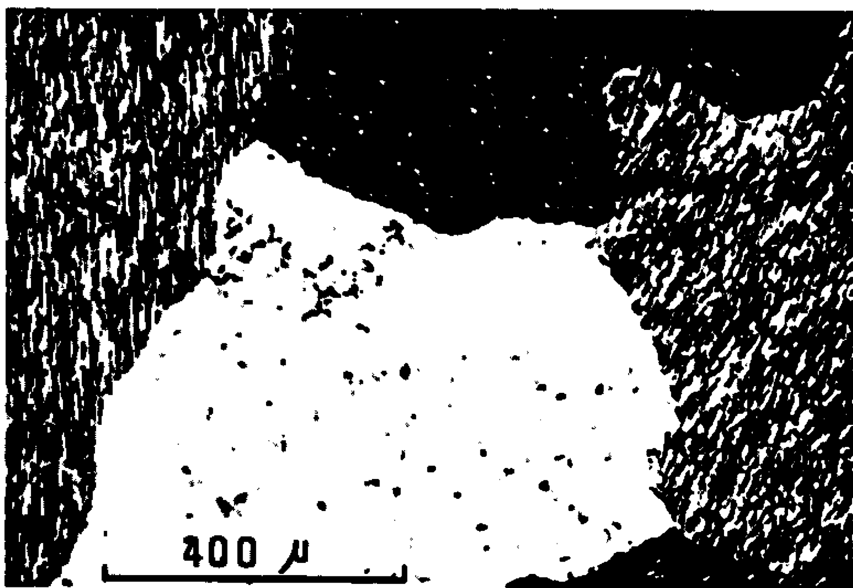


Fig. 4.

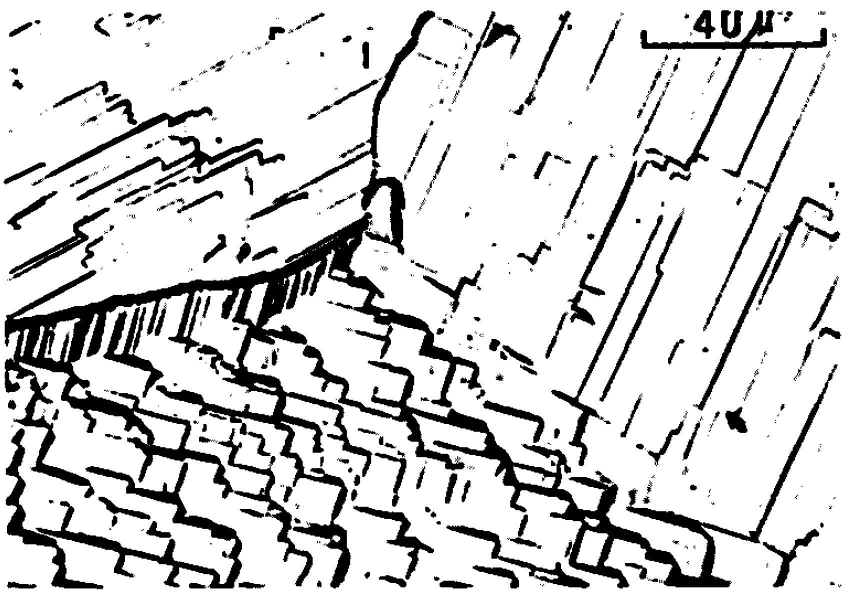


Fig. 5.



Fig. 6.

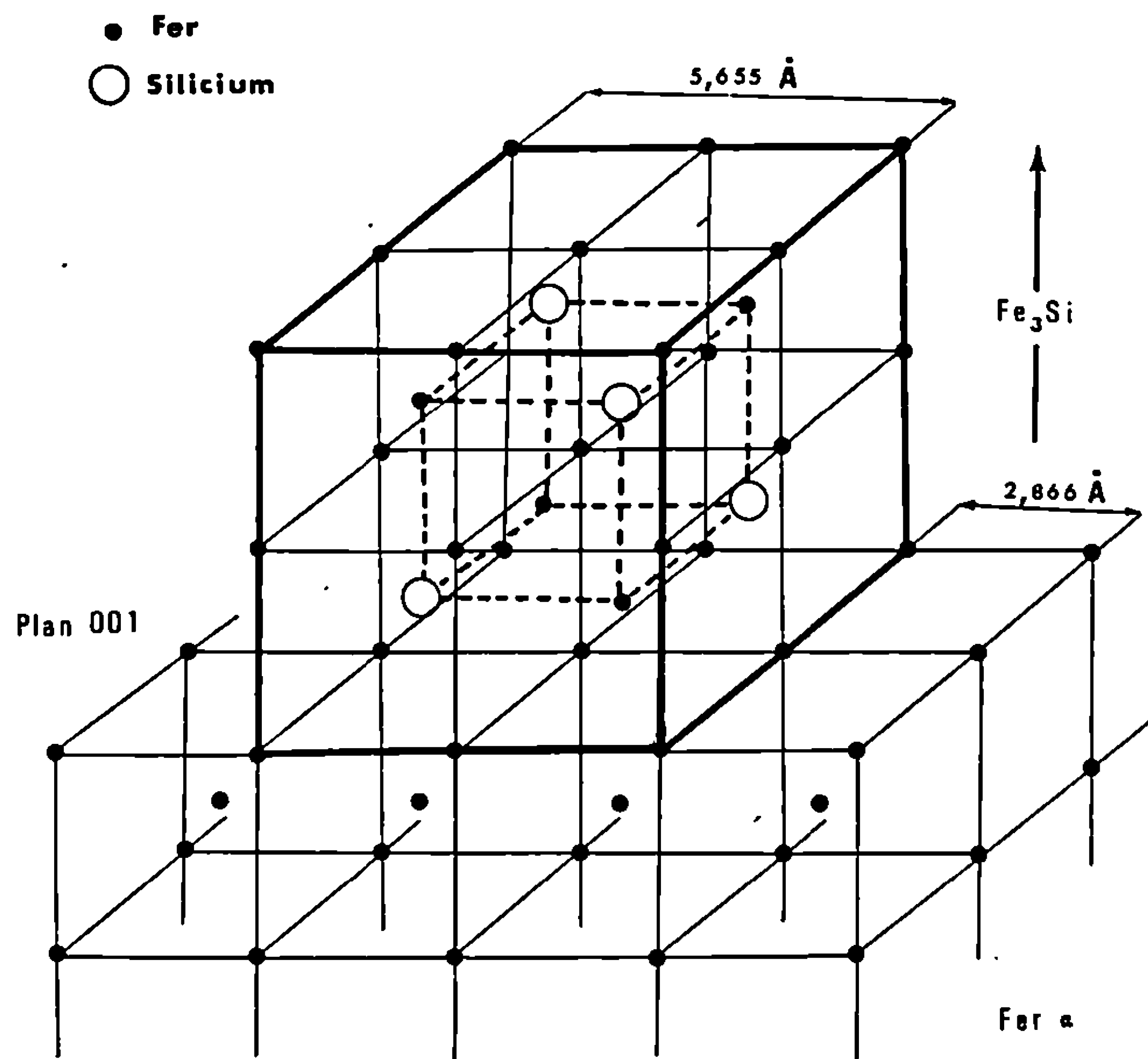


Fig. 7.

(*) Séance du 9 octobre 1967.

([1]) G. Monnier, R. Rivière, R. Borrelly et S. Audisio, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 356.

([2]) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1956.

([3]) H. M. Uhlig, *The Corrosion Handbook*, John Wiley and Sons, New York, 1948, p. 201-207.

([4]) A. R. Weill, *Revue Mét.*, 42, 1945, p. 266-270.

([5]) J. Bénard, *L'oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1, 1964, p. 128-151.

(*Laboratoires de Chimie des Métaux et de Cristallographie, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des carbures alléniques tétrasubstitués.*

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bianchini** et **Jean-Claude Traynard**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction de Grignard entre des bromures d'alcoyle d'une part, les chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 ou chloro-3 méthyl-3 hexyne-4 d'autre part, on a synthétisé de nouveaux carbures allénique tétrasubstitués de la forme $MeR_1(C=C=C)R_2Me$. Leurs isomères acétyléniques $Me(—C\equiv C—C)R_1R_2Me$ ont été séparés parfois avec beaucoup de difficulté. La méthode est extensible à d'autres carbures alléniques.

L'action du chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 sur le bromure de méthylmagnésium conduit au tétraméthylallène [1]. Nous avons généralisé cette réaction en condensant le chlorure déjà cité et le chloro-3 méthyl-3 hexyne-4 sur divers réactifs de Grignard.

Contrairement à l'observation faite à propos du tétraméthylallène, l'isomère acétylénique se forme dans toutes les réactions étudiées, et représente le tiers des carbures obtenus. Les produits sont séparés, soit par distillation, soit par chromatographie en phase vapeur.

Nous avons préparé les carbures alléniques suivants : diméthyl-2.4 pentadiène-2.3; diméthyl-2.4 hexadiène-2.3; diméthyl-3.5 heptadiène-3.4; diméthyl-2.4 octadiène-2.3; diméthyl-3.5 octadiène-3.4; méthyl-2 phényl-4 pentadiène-2.3. Le premier avait été signalé à plusieurs reprises et obtenu récemment avec une pureté certaine [2]; le dernier a été signalé [3] mais sa pureté est douteuse.

Les spectres infrarouges présentent la bande, vers $1980\ cm^{-1}$ caractéristique des enchaînements alléniques, particulièrement faible dans ce cas. On pouvait donc douter de leur structure, mais les spectres R. M. N. ne laissent subsister aucune ambiguïté : on trouve toujours un signal à $1{,}60.10^{-6}$ provenant des CH_3 délocalisés par le voisinage du groupement fonctionnel et les multiplets correspondant aux autres substituants.

Les carbures acétyléniques isomères sont les suivants : diméthyl-4.4 pentyne-2; diméthyl-4.4 hexyne-2; éthyl-4 méthyl-4 hexyne-2; diméthyl-4.4 octyne-2; éthyl-4 méthyl-4 heptyne-2.

Nous n'avons pas réussi à isoler le méthyl-4 phényl-4 pentyne-2.

Leurs spectres infrarouges ne présentent pas les bandes d'absorption des carbures acétyléniques bisubstitués vers $2\,230\ cm^{-1}$. En spectrographie R. M. N. un signal à $1{,}72.10^{-6}$ est attribué aux protons du groupement $CH_3—C\equiv C$: les multiplets proviennent des autres substituants.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Pasternak [4] lors de la préparation des carbures alléniques trisubstitués. Ce dernier recommande pour éviter l'isomérisation des allènes en diènes conjugués de maintenir un milieu basique, par l'hydrolyse du complexe magnésien au moyen de l'eau pure, le séchage et la distillation finale sur carbonate de potassium. En respectant ces indications, nous n'avons pas observé d'isomérisation.

Mais, si l'on utilise le procédé usuel, on obtient à la distillation le di-méthyl-2.4 pentadiène-1.3, au lieu du tétraméthylallène.

D'autres auteurs ([5]), en négligeant ces précautions, n'ont pu isoler le carbure allénique que dans un cas, leurs manipulations les conduisant par ailleurs aux diènes conjugués.

Certains carbures alléniques tétrasubstitués sont décrits à plusieurs reprises [([6]), ([7])] mais leurs constantes physiques sont incorrectes : seuls des carbures symétriques ont été obtenus avec une pureté certaine ([3]) et la méthode utilisée ne semble pas généralisable.

D'autre part, l'addition de dihalogénocarbènes aux liaisons éthyléniques ne conduit, après réduction, qu'à des carbures cyclopropaniques tétrasubstitués ([8]).

La méthode que nous venons d'exposer semble actuellement la plus convenable pour obtenir des carbures alléniques tétrasubstitués par des groupements divers. L'étude de son extension est actuellement en cours.

Partie expérimentale. — Le méthyl-2 pentyne-3 ol-2 et le méthyl-3 hexyne-4 ol-3 sont préparés par action de l'acétone et de la butanone sur le magnésien du propyne ([9]).

Préparation des chlorures acétyléniques : Ils sont obtenus avec un excellent rendement (90 % au moins) par action à 0°C pendant 1 h de l'acide chlorhydrique concentré sur l'alcool acétylénique correspondant. La seule impureté est un peu d'ényne de déshydratation facilement enlevée par distillation.

Formule.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R. M. (exp.).	R. M. (th.).	Référence.
$(CH_3)(CH_3)C(Cl)—C\equiv C—CH_3$ . .	41–2° (40)	1,4480	0,926	33,6	32,85	([10])
$(CH_3)(CH_3)C(Cl)—C\equiv C—CH_3$ . .	25–5,8 (5,5)	1,4540	0,928	38,5	37,5	([10])

Préparation des carbures alléniques : Le chlorure acétylénique est opposé au réactif de Grignard en excès de 30 % environ pour être sûr que la réaction est totale; il se forme un abondant précipité blanchâtre. Après repos de quelques heures et hydrolyse en versant le contenu du ballon dans de la glace pilée, on sèche sur carbonate de potassium. Le carbure brut est séparé de l'éther par distillation (Rdt 50 à 60 %), seuls les diméthyl-2.4 pentadiène-2.3 et diméthyl-3.5 heptadiène-3.4 ont pu être séparés de leur isomère acétylénique par distillation. Pour préparer des échantillons purs des autres carbures nous avons eu recours à la chromatographie en phase vapeur. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur une colonne de 2 m remplie de diéthylène-glycol succinate à 20 % sur « chromosorb G » 60-80 mesh. L'ordre d'élution est toujours carbure alléniques, acétylénique, ényne.

Les carbures alléniques obtenus ont les caractéristiques suivantes :

$CH_3(R_1)C=C=C(CH_3)R_2$	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	R. M. (exp.).	R. M. (th.).
$R_1=R_2=CH_3$	88-8,5 (760)	1,4428 (20°C)	0,714 (20°C)	35,7	34,62
$R_1=CH_3$; $R_2=C_2H_5$	–	1,4454 (16 »)	0,738 (16 »)	39,7	38,33
$R_1=R_2=C_2H_5$	49-9,5 (37)	1,4411 (18 »)	0,748 (18 »)	43,80	42,97
$R_1=CH_3$; $R_2=C_4H_9$	–	1,4472 (22 »)	0,762 (22 »)	48,5	47,63
$R_1=C_2H_5$; $R_2=C_3H_7$	–	1,4482 (22 »)	0,758 (22 »)	48,7	47,63
$R_1=CH_3$; $Ri=C_6H_5$	–	1,5358 (22 »)	0,915 (22 »)	53,9	53,41

Les carbures acétyléniques isomères ont les caractéristiques suivantes :

$CH_3—C\equiv C—C(CH_3)(R_1)R_2$	n_D^t.	d_4^t.	R. M. (exp.).	R. M. (th.).
$R_1=R_2=CH_3$	1,4080 (21°C)	0,718 (21°C)	33,0	32,45
$R_1=CH_3$; $R_2=C_2H_5$	1,4235 (16 »)	0,748 (16 »)	37,5	37,17
$R_1=R_2=C_2H_5$	1,4342 (18 »)	0,768 (18 »)	42,2	41,80
$R_1=CH_3$; $R_2=C_4H_9$	1,4308 (22 »)	0,763 (22 »)	46,9	46,46
$R_1=C_2H_5$; $R_2=C_3H_7$	1,4399 (22 »)	0,772 (22 »)	47,0	46,46

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) J.-P. BIANCHINI et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 601,

([2]) J.-C. MARTIN, U. S. n° 3.131.234; d'après *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 2969 f.

([3]) V. I. PANSEVICH-KOLYADA, *Zh. Obshch. Khim.*, 24, 1954, p. 1617-1624; d'après *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 12429 d.

([4]) Y. PASTERNAK, *Thèse*, Aix-Marseille, 1964.

([5]) T. L. JACORS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5244.

([6]) A. I. ZAKHAROVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 17, 1947, p. 1277; d'après *Chem. Abstr.*, 42. 1948, p. 3722.

([7]) YA. M. SLOBODIN, *Zh. Obshch. Khim.*, 6, 1936, p. 1806; d'après *Chem. Abstr.*, 31, 1937, p. 4264.

([8]) L. SKATTEBOL, *Acta chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1683.

([9]) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13, 1931, p. 168.

([10]) A. I. ZAKHAROVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 19, 1949, p. 83; d'après *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 6153.

(*École de Chimie et Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Marseille-Saint-Jérôme, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

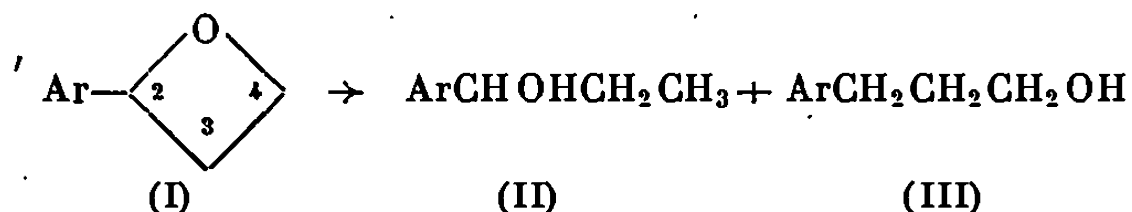
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction d'aryl-2 oxétannes par les hydrures mixtes.* Note (*) de Mmes CATHERINE SCHAAL et JACQUELINE SEYDEN-PENNE, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la réduction des aryl-2 oxétannes par les hydrures mixtes montre que :
— la réduction par $LiAlH_4$ dans le T.H.F. dépend des seuls effets inducteurs;
— le dihydrochlorure d'aluminium et l'hydrure d'aluminium dans l'éther sont des réactifs électrophiles tandis que dans le T.H.F. le second a un caractère plus nucléophile, ce qui montre l'importance du solvant pour la sélectivité du réactif réducteur.

Eliel et coll. ([1]), puis Ashby et Prather ([2]) ont étudié la réduction d'époxydes substitués par les hydrures mixtes. Ces derniers auteurs ont montré que le réactif réducteur est AlH_3 dans le cas du mélange $LiAlH_4$-1/3 $AlCl_3$ et $AlHCl_2$ pour $LiAlH_4$-3 $AlCl_3$.

Le mécanisme de ces réactions où l'on observe une transposition peut s'interpréter de deux façon différentes. Une étude plus approfondie a été effectuée par Lansbury, Scharf et Pattison ([3]) sur l'époxyde du phényl-1 cyclopentène. Ils ont notamment remarqué que dans l'éther et le tétrahydrofuranne (T. H. F.) l'alane (AlH_3) conduisait uniquement à la rupture du cycle époxydique entre l'oxygène et le carbone le plus substitué tandis que l'époxyde de styrène donnait, dans le T. H. F., les produits provenant des deux sens d'ouverture possibles de l'hétérocycle.

La synthèse d'oxétannes arylés en position 2 (I) a été récemment décrite ([4]). Nous examinerons ici les produits de leur réduction par les hydrures mixtes : la rupture de l'hétérocycle peut avoir lieu entre l'oxygène et les carbones en position 2 ou en position 4.



L'alcool secondaire (II) et l'alcool primaire (III) sont alors obtenus, seuls ou mélangés. Ils sont caractérisés par résonance magnétique nucléaire.

II............	C<u>H</u>OH	Triplet	τ = 5,6
	C<u>H</u>$_3$	»	9,2
III............	C<u>H</u>$_2$OH	»	6,5

L'intégration des différents signaux par rapport à l'ensemble des protons aromatiques permet de doser chaque alcool avec une précision d'environ 5 %.

Nous portons dans le tableau I les résultats des diverses réductions que nous avons effectuées :

Le mécanisme de réduction proposée par Eliel ([1]) qui implique une transposition préalable du produit d'ouverture de l'époxyde ne peut être invoqué dans le cas des oxétannes.

TABLEAU I.

Ar.	Agent réducteur.	Rapport molaire agent réducteur/oxétanne	Solvant.	II (%).	III (%).
C_6H_5	$LiAlH_4$ (5)	0,5	T.H.F.	100	0
	AlH_3	2	Éther	50	50
	AlH_3	2 (*)	T.H.F.	90	10
	$AlHCl_2$	2	Éther	0	100
$CH_3—C_6H_4(p)$	$LiAlH_4$	0,6	T.H.F.	60	40
	AlH_3	2	Éther	0	100
	AlH_3	2 (*)	T.H.F.	75	25
	$AlHCl_2$	2	Éther	0	100
$Cl—C_6H_4(p)$	$LiAlH_4$	0,6	T.H.F.	85	15
	AlH_3	2	Éther	65	35
	AlH_3	2 (*)	T.H.F.	100	0
	$AlHCl_2$	2	Éther	25	75
$CH_3O—C_6H_4(p)$	$LiAlH_4$	0,6	T.H.F.	100	0
	AlH_3	2	Éther	0	100
	AlH_3	2 (*)	T.H.F.	50	50
	$AlHCl_2$	2	Éther	0	100

(*) La solution d'alane dans le T.H.F. préparée selon Brown et Yoon [(3), (6)] ou par action de $AlCl_3$ (0,3 mole) sur une suspension de $LiAlH_4$ (1 mole) dans le T.H.F. donne les mêmes résultats.

L'hydrure de lithium et d'aluminium dans le T. H. F. se comporte comme un réactif nucléophile et tout se passe comme si l'ion H^- attaquait le carbone de plus faible densité électronique : ainsi le phényl-2 et le paraméthoxyphényl-2 oxétanne conduisent uniquement à l'alcool secondaire (II); le parachlorophényl-2 oxétanne donne 85 % de (II) tandis qu'avec le paraméthylphényl-2 oxétanne nous en obtenons 60 %. Ces résultats comparés à ceux de Fuchs et Vanderwerf (7) qui ont réduit les époxydes de styrène substitués par $LiBH_4$ dans l'éther traduisent les seuls effets inducteurs des substituants du cycle aromatique.

Au contraire le dichlorohydrure d'aluminium conduit au seul alcool primaire avec le dérivé paraméthoxy : son acidité (de Lewis) est suffisamment forte pour provoquer la formation de l'ion carbonium qui est réduit.

Pour les dérivés parachloré et paraméthylé, on peut soit considérer qu'il y a également formation d'ion carbonium, soit que l'acide de Lewis se coordine à l'oxygène de l'oxétanne et que l'ouverture de l'hétérocycle et la réduction sont simultanées [mécanisme à quatre centres de Ashby et Prather (2)].

L'hydrure d'aluminium dans l'éther a un caractère électrophile moins marqué que le chloro-aluminohydrure, aussi les proportions d'alcool primaire (III) obtenues avec Ar = C_6H_5 et Cl—C_6H_4 (*p*) sont moins élevées.

Dans le T. H. F. ce caractère s'atténue encore et même le paraméthoxy-phényl-2 oxétanne conduit à 50 % d'alcool secondaire.

La sélectivité du réactif dans chaque milieu n'avait pas encore été remarquée dans l'étude précédente (3) et provient de la différence de basicité de l'éther, du T. H. F. et des oxétannes considérés.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) E. L. ELIEL, *Rec. Chem. Prog.*, 22, 1961, p. 129; E. L. ELIEL et M. RERICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2356.

(2) E. C. ASHBY et J. PRATHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 729.

(3) P. T. LANSBURY, D. J. SCHARF et V. A. PATTISON, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1748.

(4) C. SCHAAL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1264.

(5) K. A. POLLART, *Ph. D.*, Kansas State University, 1956; S. SEARLES, K.A. POLLART, E. FLUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1957, p. 948.

(6) H. C. BROWN et N. M. YOON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1464.

(7) R. FUCHS et C. A. VANDERWERF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1631; 78, 1956, p. 5612.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris*, 5e
et *Groupe de Recherche du C.N.R.S.,*
Réactivité et Mécanismes en Chimie organique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de la phényldichlorophosphine avec le zinc en présence d'acrylonitrile.* Note (*) de M. **Bertrand Bloch** et **Yves Gounelle**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction du zinc avec la phényldichlorophosphine dans l'acrylonitrile aboutit à des composés macromoléculaires phosphorés, dont la nature est compatible avec l'intervention intermédiaire de l'espèce « phénylphosphinidène » C_6H_5P :. La réaction de la phényldichlorophosphine seule avec le zinc permet d'isoler un produit qui, mis en présence de l'acrylonitrile, aboutit à des polymères analogues.

La formation du phénylphosphinidène C_6H_5P :, molécule de structure analogue à celle des carbènes ([1]), a été invoquée à diverses reprises au cours de certains mécanismes réactionnels [([2]) à ([4])], en particulier lors de la réduction de la phényldichlorophosphine $C_6H_5PCl_2$, soit par électrolyse ([3]), soit par les métaux ([4]); dans ce dernier cas, C_6H_5P : pourrait être un intermédiaire dans la synthèse des cyclopolyphosphines $(C_6H_5P)_n$.

Bien que les réactifs habituels des carbènes soient inefficaces à son égard, des preuves de sa formation au cours de la réaction du zinc avec $C_6H_5PCl_2$ dans le THF, ou lors de la pyrolyse de $(C_6H_5P)_n$, semblent avoir été apportées par des méthodes chimiques ([5]), ainsi que par R. M. N. du noyau ^{31}P ([6]).

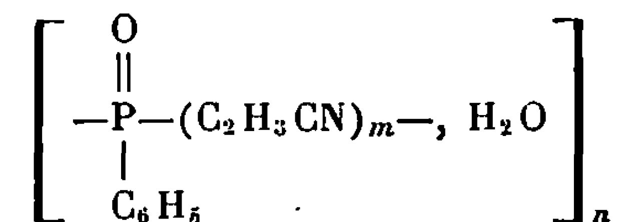
Dans l'intention de préparer des polymères organophosphorés par insertion de C_6H_5P : dans une chaîne hydrocarbonée, nous avons effectué la réaction du zinc sur $C_6H_5PCl_2$ en présence de divers monomères vinyliques. Les résultats les plus caractéristiques, obtenus avec l'acrylonitrile, sont exposés ci-après. De plus, en étudiant l'action du zinc sur la phényldichlorophosphine, nous avons isolé un produit répondant à la formule de composition $(C_6H_5PCl_2)_3Zn_2$; ce produit s'est avéré être un intermédiaire dans la réaction avec l'acrylonitrile.

Réaction phényldichlorophosphine-zinc-acrylonitrile. — La réaction effectuée dans le THF ne donnant qu'un faible taux de conversion, le solvant choisi a été l'acrylonitrile lui-même, dont on utilise un excès en présence de quantités équimoléculaires de phosphine et de zinc en poudre.

La réaction réalisée sous atmosphère d'azote a lieu très lentement dès la température ordinaire, et on l'accélère et la complète par chauffage; dès le départ, une coloration rouge orange se développe, puis la viscosité du milieu augmente et une phase orange foncé et très visqueuse se dépose. La phase supérieure fluide est décantée; la phase visqueuse, dissoute dans le DMF, est débarrassée de la fraction de zinc subsistante (faible en général) par filtration. Le produit final sous forme d'une poudre rouge orange est précipité à partir de cette solution dans l'ammoniaque 3 N, ce qui permet l'élimination du chlorure de zinc existant dans le produit à l'état de complexe.

Suivant les conditions de la préparation (température et temps), des produits de composition et de propriétés différentes sont obtenus. Mais leurs spectres infrarouges (pastille KBr) sont identiques. Les bandes essentielles sont (en cm^{-1}) : 1435, 749, 696 (C_6H_5—P); 1180 (P=O); 1110 (oxyde de phosphine phénylée) 2 220 et 2170 (C≡N); 3400 (eau d'hydratation). On note également une bande assez intense à 1610-1615 cm^{-1}, qu'on peut attribuer au groupement C=N, dont la formation résulterait éventuellement de la polymérisation des groupements C≡N; ainsi pourrait également être expliquée la couleur des produits obtenus. Par contre, aucune absorption n'est relevée dans les zones correspondant aux groupements P=N (1380-1300) P—N (730-700) P—P (500-400); on peut noter également la disparition de la bande de déformation C—H hors du plan à 970 cm^{-1}, correspondant à l'acrylonitrile monomère.

Pour interpréter les résultats de l'analyse élémentaire, et compte tenu des données précédentes, on peut attribuer aux composés obtenus la formule de composition suivante :



Dans cette formule, l'état d'oxydation de phosphore et l'hydratation résultent probablement des manipulations d'isolement.

Un produit n° 1 a été obtenu après trois jours de réaction à 25°C, suivis d'un jour à 60°. F 190-200°C. L'analyse élémentaire, et la mesure de la masse moléculaire (osmomètre à pression de vapeur « Mechrolab » 301 A; solvant DMF) donnent les résultats suivants (on donne entre parenthèses les résultats calculés pour $m = 2$, $n = 3$) :

C % = 63,7 (58,1); H % = 5,0 (5,24); N % = 11,7 (11,29); P % = 13,9 (12,50).

Rapports atomiques C/N = 6,35 (6); P/N = 0,54 (0,50); C/P = 11,8 (12).

Masse moléculaire : 670 (744).

Le produit n° 2 a été obtenu après trois jours à 25°, puis un jour à 80° et un jour à 110°. F > 360°. Les résultats analytiques sont les suivants (entre parenthèses, résultats calculés pour $m = 3$, $n = 8$) :

C % = 59,5 (59,80); H % = 4,8 (5,32); N % = 14,1 (13,95); P % = 9,6 (10,30).

C/N = 4,95 (5); P/N = 0,31 (0,33); C/P = 16 (15).

Masse moléculaire : 2 570 (2 408).

Produits d'addition zinc-phényldichlorophosphine. — La réaction de $C_6H_5PCl_2$ avec le zinc a été conduite de deux façons différentes, sans solvant ou dans l'éther éthylique anhydre.

Méthode A. — Lorsqu'on met $C_6H_5PCl_2$ en présence de zinc en poudre à température ambiante, une coloration jaune se développe lentement, et la réaction aboutit en quelques jours à la dissolution progressive du zinc avec augmentation de viscosité du milieu. Cette réaction, fortement accélérée par la chaleur, ne dure que quelques minutes à 150°. En présence d'un défaut de $C_6H_5PCl_2$ (zinc non dissoluble en totalité), le liquide très visqueux obtenu à chaud se transforme à froid en une résine claire de couleur jaune intense.

En présence d'un excès de $C_6H_5PCl_2$, la solution visqueuse obtenue, diluée par CH_2Cl_2, laisse précipiter dans le pentane un produit jaune clair en poudre (F 125-130°C).

Méthode B. — La réaction effectuée à température ambiante dans l'éther éthylique donne lieu, au bout d'un jour environ, à une séparation du milieu en deux phases; la phase inférieure de couleur jaune brunâtre, est très visqueuse, et la phase supérieure fluide et pratiquement incolore. La phase inférieure, qui augmente de volume au fur et à mesure que le zinc se dissout, peut, comme précédemment, être dissoute dans CH_2Cl_2 et précipitée dans le pentane pour donner un produit jaune clair analogue au précédent.

Dans les deux cas, le dosage iodométrique de l'excès de $C_6H_5PCl_2$ recueilli dans le filtrat, après essorage du produit solide jaune, montre que deux atomes de Zn ont réagi avec trois molécules de $C_6H_5PCl_2$. L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants :

	C %.	H %.	P %.	Zn %.	Cl %.	Zn/P.
Produit A	30,8	3,1	13,7	20,1	33,0	0,71
» B	33,8	3,3	13,3	17,7	30,6	0,63
Calculé pour $(C_6H_5PCl_2)_3Zn_2$	32,4	2,25	13,94	19,50	31,94	0,66

La faible valeur de la masse moléculaire mesurée (310 dans THF, 300 dans $CHCl_3$) permet de penser qu'en solution, il y a transformation au moins partielle du produit en $ZnCl_2$, $C_6H_5PCl_2$ et cyclopolyphosphine $(C_6H_5P)_n$. En effet, le spectre infrarouge du produit en solution dans le THF possède les bandes suivantes : 514 [absorption due à $(C_6H_5P)_n$], 420 et 492 cm^{-1} [vibrations P—C et P—Cl de $C_6H_5PCl_2$ (7)].

Le produit solide, lui-même très peu stable à l'atmosphère humide, s'y décompose avec formation de cyclopolyphosphine de point de fusion F 152-156°, qui serait le pentamère $(C_6H_5P)_5$, selon les travaux les plus récents.

Réaction du produit d'addition avec l'acrylonitrile. — Le produit précédent est mis en contact deux jours à 70° avec un excès d'acrylonitrile. Le milieu réactionnel prend l'aspect déjà décrit; il se forme en particulier une phase très visqueuse orange foncé, qu'on dissout dans le DMF et fait précipiter dans l'ammoniaque diluée.

Analyse élémentaire : C % = 60,7; H % = 5,2; N % = 11,4; P % = 13,3.

Rapports atomiques : C/N = 6,20; P/N = 0,53; C/P = 11,80.

La masse moléculaire mesurée (solvant DMF) est de 725.

Ce composé est tout à fait comparable à celui obtenu dans les mêmes conditions dans la réaction phényldichlorophosphine-zinc-acrylonitrile précédemment décrite (produit n° 1). Les spectres infrarouges sont strictement identiques.

CONCLUSION. — La réaction du zinc sur la phényldichlorophosphine effectuée en présence d'acrylonitrile permet l'introduction du groupement C_6H_5P dans une chaîne hydrocarbonée. La nature des produits obtenus semble compatible avec un mécanisme faisant intervenir l'espèce « phénylphosphinidène ».

De toute façon, la réaction décrite constitue une méthode de préparation de dérivés organophosphorés qui mérite d'être explorée.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

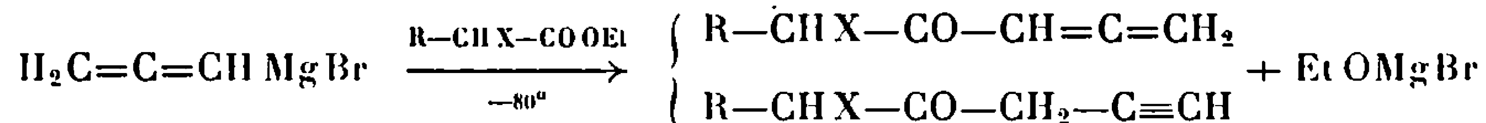
(1) O. M. NEFEDOV et M. N. MANAKOV, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 1039.
(2) M. J. GALLAGHER et I. D. JENKINS, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 2176.
(3) R. E. DESSY, T. CHIVERS et W. KITCHING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 467.
(4) W. A. HENDERSON Jr, M. EPSTEIN et F. S. SEICHTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2462.
(5) U. SCHMIDT et C. OSTERROHT, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 455.
(6) E. FLUCK et K. ISSLEIB, *Z. Naturforschg.*, 21 *b*, 1966, p. 736.
(7) J. GOUBEAU et D. LANGHARDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 338, 1965, p. 163.

(*Office National d'Études et Recherches aérospatiales,*
Direction des Matériaux,
29, *av. de la Division Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle série : les cétones α-alléniques α'-halogénées.* Note (*) de MM. **René Couffignal** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action à — 80° du bromure d'allényl-magnésium sur les esters α-halogénés permet d'obtenir avec un rendement convenable un mélange des cétones R—CHX—CO—CH=C=CH_2 et R—CHX—CO—CH_2—C≡CH (X = Cl ou Br, R = H, CH_3 ou C_2H_5). L'isomérisation de ce mélange en milieu basique permet d'aboutir à la cétone allénique pratiquement pure. Les constantes physiques ainsi que la position des bandes les plus caractéristiques en spectrographie infrarouge et de R. M. N. sont données.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit un nouveau mode de préparation des cétones α-alléniques et β-acétyléniques. Cette méthode, transposée aux esters α-halogénés, permet d'obtenir avec des rendements de 40 à 45 % un mélange de cétones halogénées acétyléniques et alléniques. La réaction peut être schématisée ainsi :



$$H_2C{=}C{=}CH\,MgBr \xrightarrow[-80^\circ]{R-CHX-COOEt} \left\{\begin{array}{l} R{-}CHX{-}CO{-}CH{=}C{=}CH_2 \\ R{-}CHX{-}CO{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \end{array}\right. + EtOMgBr$$

Il est remarquable de constater que l'halogène du bromester, pourtant très réactif, ne subit pas de réaction de substitution. Les alcools tertiaires se forment également en petite quantité, mais nous ne les avons pas isolés.

Nos résultats, quant aux mélanges de cétones, sont reportés dans le tableau I :

Tableau I.

R.	X.	É (°C/mm Hg).	Rdt % (*).
H	Cl	70-73/12,5	40
H	Br	80-83/15	45
CH_3	Br	75-78/13	40
C_2H_5	Br	86-89/10	43

(*) Rendement par rapport au bromure de propargyle mis en œuvre.

Chaque couple de cétones est isomérisé en milieu tétrahydrofuranique par une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10 %. Cette isomérisation, menée à la température de 2 à 4°, dure environ 40 h. La masse réactionnelle, avant extraction, est ensuite amenée à pH légèrement acide par une solution de HCl à 10 %. Les caractéristiques des cétones α-alléniques α'-halogénées sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Produit.	Rdt % (*).	Rdt % (**).	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	d_4^{22}.	Analyse (%).	Calc.	Tr.
$ClCH_2—CO—CH=C=CH_2$	73	59	73-74/13	1,515	1,158	C	51,55	51,84
						H	4,32	4,49
						Cl	30,44	30,38
$BrCH_2—CO—CH=C=CH_2$	80	69	81,5-83/13	1,540	1,518	C	37,30	37,53
						H	3,13	3,30
						Br	49,64	49,72
CH_3-CHBr-CO-CH=C=CH_2	73	57	80,5-81,5/13	1,525	1,425	C	41,18	41,01
						H	4,03	3,82
						Br	45,67	44,98
C_2H_5-CHBr CO-CH=C=CH_2	82	55	87-89/10	1,520	1,347	C	44,48	43,99
						H	4,80	4,92
						Br	42,28	42,42

(*) Dans le cas du traitement acide.
(**) Sans traitement acide.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE. — Les spectres ont été enregistrés sur appareil « Hitachi Epi G — 2 » étaloné suivant les tables de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée.

TABLEAU III.

	Infrarouge (cm^{-1}).		
	$\nu_{as}(=CH_2)$.	$\nu_{as}(>C=C=C<)$.	$\nu(C=O)$.
$ClCH_2—CO—CH=C=CH_2$	3 069	1969 / 1931	1697
$BrCH_2—CO—CH=C=CH_2$	3 065	1961 / 1932	1684
$CH_3—CHBr—CO—CH=C=CH_2$	3 067	1958 / 1930	1683
$C_2H_5—CHBr—CO—CH=C=CH_2$	3 067	1959 / 1929	1684

Un éventuel dédoublement de la bande $>C=O$, dédoublement pouvant laisser présumer la possibilité de plusieurs isomères de rotation, n'a pas pu être mis en évidence [(2), (3)].

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — Les spectres des produits ont été enregistrés sur appareil « Varian A-60 » (solvant : CCl_4; référence interne : TMS), et ont été analysés au second ordre (4) suivant le modèle théorique AB_2 (5).

L'analogie avec d'autres composés alléniques permet de préciser que le couplage $J_{H-C=C=C-H}$ est négatif (6).

D'autre part, nous signalons l'existence d'un couplage à travers le $>C=O$ dans les cétones alléniques bromées; sa valeur est de l'ordre de 0,45 Hz pour $BrCH_2-CO-CH=C=CH_2$.

Les différents résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

1° $ClCH_2-CO-CH=C=CH_2$:

Analyse AB_2 → $J_{AB} = J_{H-C=C=C-H} = 6{,}5_7$ Hz; $\nu_A - \nu_B = 28{,}3$ Hz;
$\delta_{=CH} = 5{,}86.10^{-6}$, $\delta_{=CH_2} = 5{,}39.10^{-6}$. $\delta_{CH_2Cl} = 4{,}29.10^{-6}$.

2° $BrCH_2-CO-CH=C=CH_2$:

Analyse AB_2 → $J_{AB} = J_{H-C=C=C-H} = 6{,}4_7$ Hz; $\nu_A - \nu_B = 25{,}7$ Hz;
$\delta_{=CH} = 5{,}85.10^{-6}$, $\delta_{=CH_2} = 5{,}42.10^{-6}$, $\delta_{CH_2Br} = 4{,}08.10^{-6}$.

3° $CH_3-CHBr-CO-CH=C=CH_2$:

Analyse AB_2 → $J_{AB} = J_{HC=C=CH} = 6{,}5_0$ Hz; $\nu_A - \nu_B = 30{,}4$ Hz;
$\delta_{=CH} = 5{,}85.10^{-6}$, $\delta_{=CH_2} = 5{,}34.10^{-6}$, $\delta_{CHBr} = 4{,}83.10^{-6}$, $\delta_{CH_3} = 1{,}71.10^{-6}$;
$J_{CH-CH_3} = 6{,}8$ Hz.

4° $CH_3-CH_2-CHBr-CO-CH=C=CH_2$:

Analyse AB_2 → $J_{AB} = J_{HC=C=CH} = 6{,}4_3$ Hz; $\nu_A - \nu_B = 29{,}3$ Hz;
$\delta_{=CH} = 5{,}87.10^{-6}$, $\delta_{=CH_2} = 5{,}39.10^{-6}$, $\delta_{CHBr} = 4{,}67.10^{-6}$,
$\delta_{-CH_2} \simeq 1{,}94.10^{-6}$, $\delta_{-CH_3} \simeq 0{,}99.10^{-6}$.

L'extension de cette méthode de préparation des cétones α-alléniques possédant en α' une autre fonction, ainsi que l'étude des différentes propriétés de ces cétones, sont actuellement abordées.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) M. Gaudemar et R. Couffignal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 42.
(2) A. Caristan et H. Bodot, *Bull, Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3227.
(3) G. A. Crowder et B. R. Cook, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 367.
(4) M. Martin, Communication personnelle.
(5) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York, 1959, p. 126.
(6) S. L. Manatt et D. D. Elleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1579.

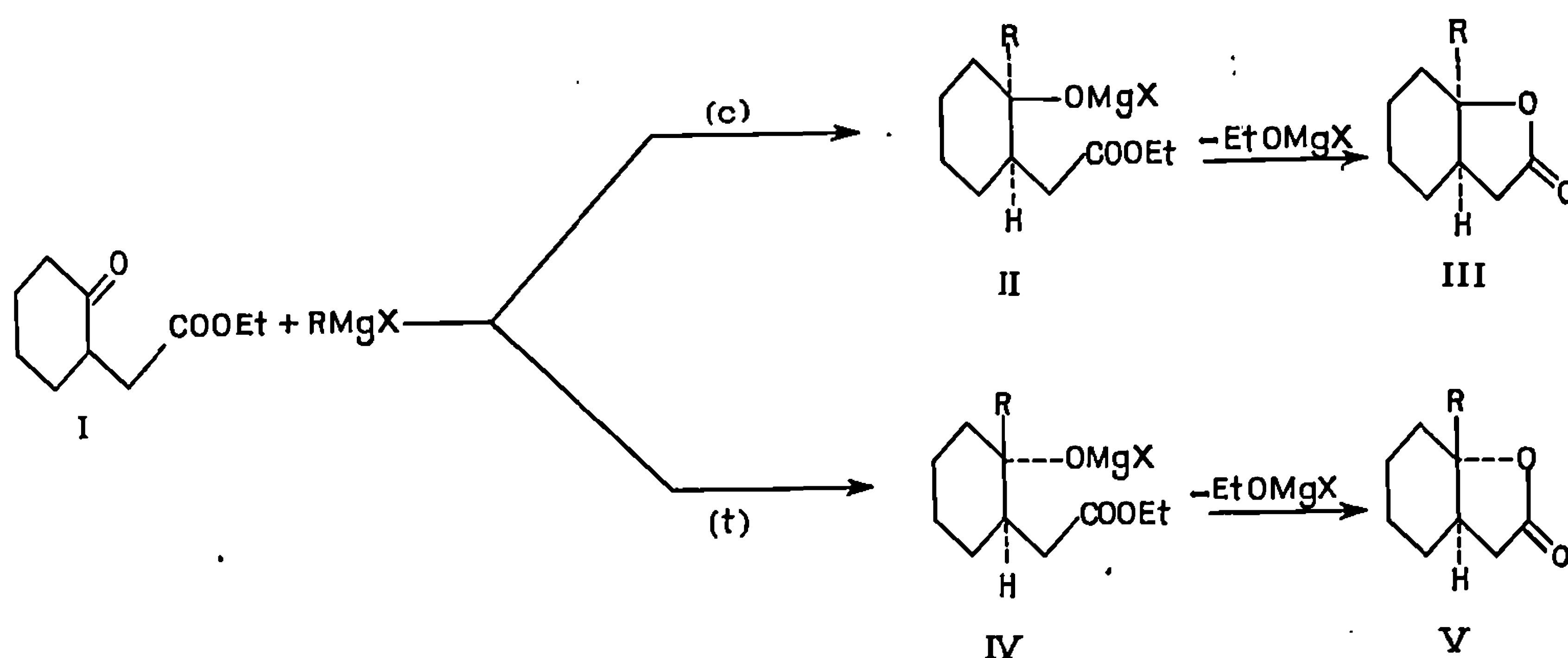
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse organométallique*, Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'action des magnésiens sur les cyclohexanones α alcoylées. Synthèse de lactones apparentées aux acides cyclohexanol-2 acétiques.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Ficini** et M. **Alain Maujean**, présentée par M. Henri Normant.

D'une façon générale, la stéréochimie de l'action des réactifs de Grignard sur les cyclohexanones α alcoylées a été relativement peu étudiée. Les travaux concernent presque exclusivement la méthyl-2 cyclohexanone [1] que les magnésiens attaquent de façon prépondérante, sur la face la moins encombrée du carbonyle.

Nous apportons une contribution à ce problème en réalisant dans le même temps la synthèse de lactones telles que (III), qui nous ont permis d'atteindre par acylation interne, un certain nombre de cétones bicycliques [2].

En effet, la réaction des magnésiens sur le carbonyle cétonique de l'oxo-2 cyclohexylacétate d'éthyle (I), pouvait conduire *a priori*, à l'alcoolate (II), se cyclisant en lactones *cis* (III) (attaque *cis*, *c*), et à l'alcoolate diastéréoisomère (IV) se cyclisant en lactones *trans* (V) (attaque *trans*, *t*) :



Notre premier objectif était de réaliser la synthèse de ces lactones dans les meilleures conditions, les essais décrits jusqu'alors, pour les seuls magnésiens aromatiques, n'étant pas réguliers [3]. Ce but a été atteint et les rendements sont bons, si l'on opère selon le mode opératoire suivant : une solution éthérée du magnésien (excès 15 %) est introduite goutte à goutte en 1 h à 0°, dans une solution benzénique de (I) aisément accessible par la méthode de Stork [4] (rapport éther/benzène : 2/1).

Le mélange réactionnel est encore agité pendant 30 mn, puis hydrolysé par H_2SO_4 à 10 %. Les résultats de la synthèse des lactones (III) sont consignés dans le tableau suivant :

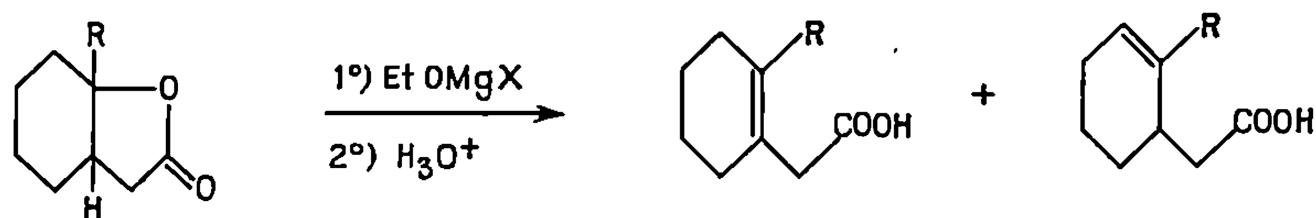
R...............	CH_3 (*).	C_2H_5.	C_3H_7.	iso-C_3H_7 (**).	C_6H_5 (***).
É ou F (°C)......	$É_{0,7}$ 90	$É_{0,7}$ 99	$É_{0,4}$ 96	$É_{0,4}$ 80	F 59
n_D^t...............	n_D^{17} 1,4832	n_D^{18} 1,4802	n_D^{14} 1,4776	n_D^{19} 1,4772	–
Cétoester (I)					
récupéré (%)....	8	6	11	23	24
Rdt en lactone (%).	80	80	80	30	65

(*) Litt. ([5]), $É_{13}$ 136°.

(**) Le rendement en lactone est abaissé par réduction du carbonyle cétonique, par le magnésien. Les analyses de ces lactones ainsi que celles des produits décrits dans ce travail sont correctes.

(***) Litt. ([3c]), F 60°.

Dans ces conditions, on évite une élimination initiée par l'éthylate de magnésium formé au cours de la réaction, qui conduit après ouverture du cycle lactonique aux acides éthyléniques correspondants :



Cette réaction peut devenir prépondérante, si l'on porte le mélange réactionnel à l'ébullition du benzène, ou si l'on maintient l'agitation plus longtemps à la température ordinaire. On isole, par exemple, ces acides avec des rendements de 75 % ($R = C_2H_5$) après 10 h de reflux et de 15 % ($R = C_3H_7$) après 15 h à la température ordinaire, alors qu'ils sont négligeables en 1 h 30 mn à 0° [il est d'ailleurs possible de cycliser ce mélange d'acides en lactones *cis* (III), par chauffage].

Du point de vue stéréochimique, nous avons constaté que les lactones obtenues sont les isomères *cis* (III), provenant d'une attaque *cis*. Nous avons, en effet, préparé des échantillons de lactones *trans* authentiques (V), à partir des époxydes correspondants ([6]), et n'avons pas détecté leur présence.

Les deux lactones isomères ($R = CH_3$) se différencient bien en chromatographie gazeuse, en spectroscopie R. M. N. et par leur comportement chimique.

La lactone *cis* a un temps de rétention plus court que la lactone *trans* en chromatographie gazeuse (colonne « SE-30 », 20 % « chromosorb W »).

Le groupement méthyle, placé à la jonction des cycles, se présente en R. M. N. (« Varian A 60 », CCl_4, réf. interne T. M. S.), sous forme d'un singulet, dont le déplacement chimique δ est de 1,38 pour la lactone *cis* et 1,24 pour la lactone *trans*.

Enfin par action de la potasse puis acidification, la lactone *cis* donne un hydroxyacide qui se lactonise spontanément, alors que la lactone *trans* conduit à un hydroxyacide stable (F 129°) comme c'est le cas lorsque R = H [(6), (7), (8)].

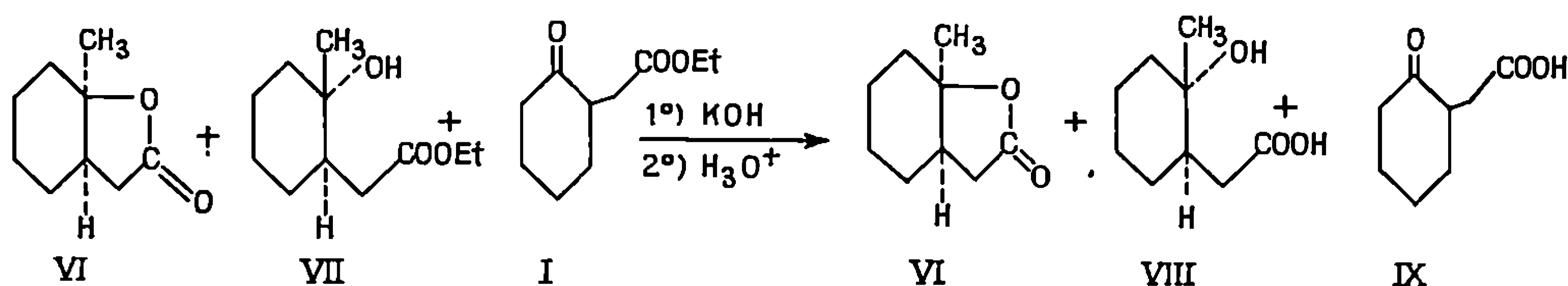
L'attaque *trans* (*t*) des magnésiens a néanmoins lieu pour conduire à l'alcoolate (IV), mais cet alcoolate ne se cyclise pas en lactone (V), dans les conditions opératoires précisées plus haut [une température de réaction supérieure ou un temps de réaction plus long provoquent, nous l'avons vu, l'ouverture des lactones en sels d'acides (VI) et (VII)].

Le pourcentage de ces deux attaques a été plus précisément étudié lorsque R = CH_3, c'est-à-dire avec l'iodure de méthylmagnésium.

On observe, pour l'oxo-2 cyclohexylacétate d'éthyle (I), 89 % *d'attaque* cis *et* 11 % *d'attaque* trans. Ces pourcentages correspondent aux quantités de lactones *cis* (VI) et d'hydroxyester (VII), présentes dans le milieu réactionnel. Ces quantités ont été évaluées par chromatographie gazeuse et contrôlées par un traitement chimique approprié.

Le chromatogramme en phase gazeuse du produit brut de la réaction de (I) sur l'iodure de méthylmagnésium, se présente en trois pics attribués respectivement, au cétoester (I) récupéré, à la lactone *cis* (VI) et à l'hydroxyester *trans* (VII). L'évaluation de la surface de ces pics donne des pourcentages de 6 % de (I), 84 % de (VI) et 10 % de (VII) (moyenne de quatre essais). Les pourcentages de lactones *cis* et d'hydroxyester *trans* sont donc respectivement de 89 et 11 %.

Le traitement chimique suivant permet de retrouver ces proportions : par saponification puis acidification du mélange brut de la réaction, l'hydroxyacide *cis* se lactonise en lactone *cis* (VI) (85 %) alors que l'hydroxyacide *trans* (VIII) (10 %) (F 128°) et le cétoacide (IX) (5 %) (F 73°) demeurent inchangés. Ils sont séparés de la lactone par traitement au bicarbonate et purifiés par cristallisation fractionnée et chromatographie sur plaque.



Nous avons également vérifié que la lactone *trans* ne s'isomérise pas en lactone *cis*, dans les conditions de l'expérience. Un échantillon de lactone *trans* introduit dans le milieu réactionnel, se retrouve inchangé après 1 h 30 mn à 0° (pourcentages chromatographiques *cis-trans* en présence d'un étalon interne), alors que par traitement acide à chaud (HCl), l'isomérisation est complète, comme c'est d'ailleurs le cas des lactones où R = H [(6), (7), (8)].

L'iodure de méthylmagnésium réagit donc sur l'oxo-2 cyclohexylacétate d'éthyle selon 89 % d'attaque *cis* et 11 % d'attaque *trans*. Les résultats de Nazarov, Akhrem et Kamernitzky, 75 % d'attaque *cis* et 25 % d'attaque *trans* (1, *a*, *b*), concernant l'action de ce même magnésien sur la méthyl-2 cyclohexanone ayant été obtenus dans des conditions différentes des nôtres, nous avons opposé le magnésien de l'iodure de méthyle à la méthyl-2 cyclohexanone en suivant le mode opératoire employé dans le cas de (I) (0°, mélange éther-benzène : 2/1, 1 h 30 mn). Dans ces conditions, les pourcentages des alcools diastéréoisomères sont de 85 % pour le *trans* 1.2-diméthylcyclohexanol (attaque *cis*) et de 15 % pour le *cis* 1.2-diméthylcyclohexanol (attaque *trans*).

La sélectivité de l'attaque de l'iodure de méthylmagnésium sur l'oxo-2 cyclohexylacétate d'éthyle est donc assez comparable à celle de ce même magnésien sur la méthyl-2 cyclohexanone. La différence de polarité et d'encombrement des chaînes latérales portées par les deux cyclohexanones, a peu d'effet sur le déroulement stérique de cette réaction.

(*) Séance du 27 novembre 1967.

(1) (*a*) I. N. Nazarov, A. A. Akhrem et V. A. Kamernitzky, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1958, p. 631; (*b*) A. V. Kamernitzky et A. A. Akhrem (revue d'ensemble), *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 705; (*c*) A. Marcou et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3491.

(2) Ce travail sera publié prochainement.

(3) (*a*) N. Chatterjee, *J. Ind. Chem. Soc.*, 12, 1935, p. 591; (*b*) R. Grewe, *Ber.*, 72 B, 1939, p. 1314; (*c*) E. Buchta et H. Ziener, *Ann.*, 601, 1956, p. 155; (*d*) S. M. Mc Elvain et R. B. Clampitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5590; (*e*) J. D. Hardstone et K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5189.

(4) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.

(5) J. von Braun et W. Munch, *Ann.*, 465, 1928, p. 66.

(6) J. Ficini et A. Maujean, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 425.

(7) N. Coffey, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 48, 1923, p. 66; M. Newman et C. Van der Werff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 233.

(8) W. Herz et L. A. Glick, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2970.

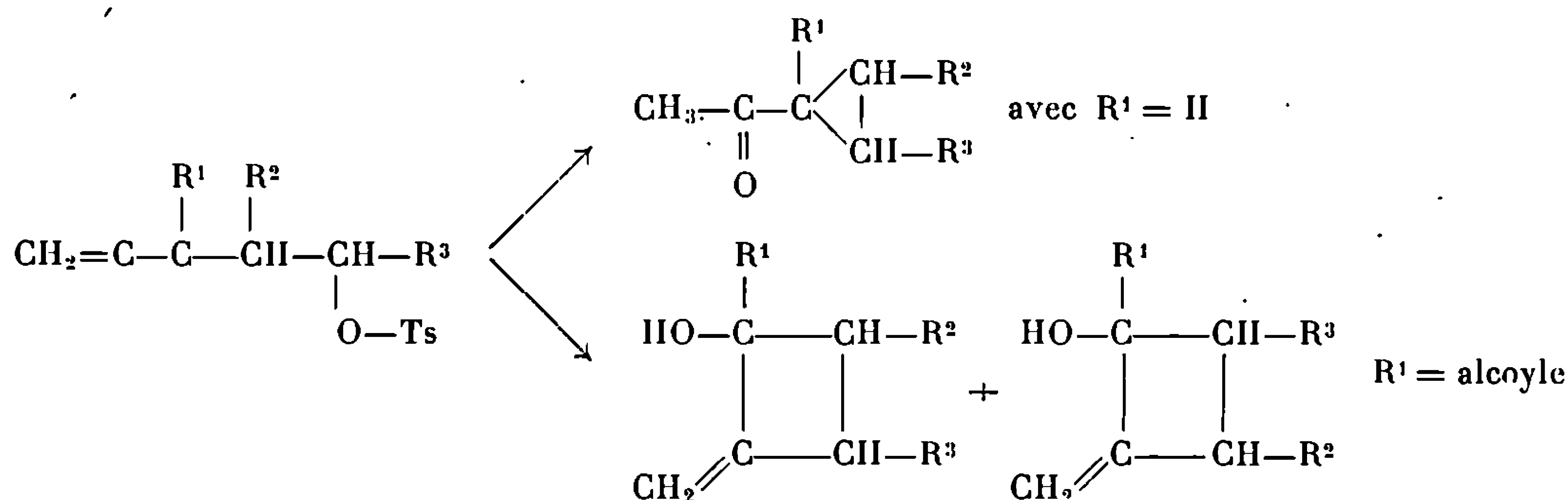
(*Laboratoire de Chimie organique C. P. E. M.*,
8, *rue Cuvier, Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie M. P. C.-Recherche*,
Moulin de la Housse, Reims, Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse de tosylates d'alcools β-alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Maurice Santelli**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse de tosylates d'alcools β-alléniques conduit à un mélange d'alcools dérivant du méthylènecyclobutane.

Les tosylates β-alléniques constituent des systèmes homoallyliques et l'on observe une participation de la double liaison interne de l'enchaînement allénique lors des réactions de solvolyse ([1]), ([2])].

Dans une Note préliminaire ([2]), nous avions indiqué que l'hydrolyse conduit, soit à des cyclopropylcétones, soit à des dérivés du méthylène-cyclobutane, si R[1] est un substituant alcoyle :



Par contre, la solvolyse des tosylates β-alléniques du type néo-pentylique ne semble pas conduire à des produits de cyclisation [([3]), ([4])].

Pour compléter cette étude, nous présentons les résultats obtenus avec les tosylates suivants :

R^1.	R^2.	R^3.	
CH_3	H	H	I
CH_3	CH_3	H	II
CH_3	H	CH_3	III
CH_3	H	*i*-Pr	IV

L'hydrolyse est effectuée en phase hétérogène, tamponnée par du carbonate de calcium. Les produits sont isolés par chromatographie en phase vapeur préparative sur une colonne de « Carbowax 20 M », ils sont présentés dans l'ordre d'élution.

A. Cas du tosylate du méthyl-3 pentadiène-1.2 ol-5 (I). — La chromatographie en phase vapeur du produit brut d'hydrolyse montre la présence de deux constituants :

a. Le méthyl-1 méthylène-2 cyclobutanol (70 %) (V) : $É_{40}$ 59°C; n_D^{23} 1,4545; d_4^{23} 0,903; R. M. exp. 29,417, calc. 28,766; exaltation : 0,651.

b. Le méthyl-3 pentadiène-1.2 ol-5 (30 %) (I *a*) : $É_{0,5}$ 57,5; n_D^{23} 1,4720; d_4^{23} 0,890; R. M. exp. 30,816, calc. 30,499; exaltation : 0,317.

B. Cas du tosylate du diméthyl-3.4 pentadiène-1.2 ol-5 (II) et du tosylate du méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5 (III). — Ces deux composés conduisent aux mêmes produits d'hydrolyse dans des proportions légèrement différentes :

a. Diméthyl-1.2 acétyl-1 cyclopropane *trans* (VI) (5 % avec II, 2,5 % avec III) : n_D^{28} 1,4265; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 104°,5, identique à un échantillon authentique ([5]). On note en R. M. N. un singulet à $\delta = 2{,}15.10^{-6}$ (3 protons), un singulet $\delta = 1{,}39.10^{-6}$ (3 protons), un triplet à $\delta = 0{,}98.10^{-6}$ (3 protons).

b. Diméthyl-1.4, méthylène-2 cyclobutanol *trans* (VII) (30 % avec II, 15 % avec III) : $É_{25}$ 45°C; n_D^{28} 1,4509.

c. Diméthyl-1.3 méthylène-2 cyclobutanol *cis* (VIII) (6 % avec II, 16,5 % avec III) : $É_{25}$ 55°C; n_D^{28} 1,4455.

d. Diméthyl-1.3 méthylène-2 cyclobutanol *trans* (IX) (15 % avec II, 15,5 % avec III) : $É_{15}$ 53°C; n_D^{25} 1,4472.

e. Diméthyl-1.4 méthylène-2 cyclobutanol *cis* (X) (27 % avec II, 15,5 % avec III) : $É_{15}$ 53°C; n_D^{26} 1,4532.

f. Méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5 (III *a*) (3,5 % avec II, 4 % avec III) : $É_{10}$ 55°C; n_D^{24} 1,4680; d_4^{22} 0,8747; R. M. exp. 35,59, calc. 35,117; exaltation : 0,473.

g. Diméthyl-3.4 pentadiène-1.2 ol-5 (II *a*) (traces avec II, 0 % avec III) : $É_5$ 50°C; n_D^{23} 1,4670; d_4^{26} 0,8942.

h. Diméthyl-1.3 hydroxyméthyl-2 cyclobutène ([6]) (XI) (3,5 % avec II, 6,5 % avec III). Nous observons en infrarouge ν_{OH} à 3 330 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ à 1683 cm^{-1}, ν_{C-O} à 1000 cm^{-1}; en R. M. N., un singulet élargi à $\delta = 4.10^{-6}$ (2 protons), un singulet élargi à $\delta = 1{,}68.10^{-6}$ (3 protons) un doublet à $\delta = 1{,}12.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz) (3 protons).

i. Diméthyl-1.4 hydroxyméthyl-2 cyclobutène ([6]) (XII) (10 % avec II, 4,5 % avec III). On note, en infrarouge ν_{OH} à 3 330 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ à 1680 cm^{-1}, ν_{C-O} à 1000 cm^{-1}; en R. M. N., un singulet élargi à $\delta = 3{,}97.10^{-6}$ (2 protons), un singulet élargi à $\delta = 1{,}63.10^{-6}$ (3 protons), un doublet à $\delta = 1{,}08.10^{-6}$ (J = 7 Hz) (3 protons).

C. Cas du tosylate du diméthyl-3.6 heptadiène-1.2 ol-5 (IV). — Les produits majeurs obtenus par hydrolyse sont isolés par chromatographie en phase vapeur.

a. Méthyl-1 isopropyl-4 méthylène-2 cyclobutanol (XIII) (4,5 %).

b. Méthyl-1 isopropyl-3 méthylène-2 cyclobutanol (XIV) (12 %) : n_D^{20} 1,4549.

Méthylène-cyclobutanol.	Infrarouge (cm^{-1}).				R. M. N. (*).					
	ν_{OH}	$\nu_{=C-H}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{(s)=C-H}$	H (vinylique)	Couplage allylique (Hz).	HO—C—CH_3	H—C—CH_3	H—C—CH(CH_3)$_2$	H—C—CH_3, R
V..........	3 340	3 080	1 675	889	5,00–4,70 triplets	2,50–2,00	1,33	–	–	–
VII........	3 424	3 067	1 678	885	5,03–4,75 triplets	2,50–2,10	1,32	1,03 doublets J = 6,7 Hz	–	–
VIII.......	3 378	3 077	1 683	881	4,96–4,68 doublets	2,60–2,40	1,33	1,08 doublets J = 6,6 Hz	–	2,53
IX.........	3 367	3 077	1 680	889	4,98–4,74 doublets	2,75–2,25	1,33	1,15 doublets J = 7 Hz	–	3,03
X..........	3 367	3 077	1680	881	4,97–4,68 triplets	2,10–1,60	1,15	1,04 doublets J = 6,3 Hz	–	2,25
XIII.......	3 424	3 067	1 680	889	4,98–4,72 triplets	2,60–2,20	1,32	–	0,95–0,85 2 doublets J = 8,5 Hz	2,36
XIV........	3 390	3 086	1 675	893	5,03–4,80 doublets	2,55–2,05	1,29	–	0,96–0,85 2 doublets J = 6,25 Hz	2,50

(*) Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million; référence interne T.M.S.; les spectres ont été enregistrés sur « Varian A 60 A ».

c. Diméthyl-3.6 heptadiène-1.2 ol-5 (IV *a*) (20 %) : $É_5$ 55°C; n_D^{24} 1,4634; d_4^{24} 0,8753; R. M. exp. 44,08, calc. 44,35.

d. Diméthyl-3.6 heptadiène-1.2 ol-6 (XV) (45 %) : n_D^{20} 1,4620. Nous notons en infrarouge ν_{OH} à 3 401 cm^{-1}, $\nu_{(as)C=C=C}$ à 1965 cm^{-1}, $\nu_{=C<^H_H}$ à 847 cm^{-1}.

La structure des autres produits obtenus est à l'étude.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) M. Hanack et J. Haffner, *Tetrahedron Letters*, n° 32, 1964, p. 2191.

(2) M. Bertrand et M. Santelli, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2251.

(3) T. L. Jacobs et R. Macomber, *Tetrahedron Letters*, n° 48, 1967, p. 4877.

(4) R. P. Garry, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1967.

(5) H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

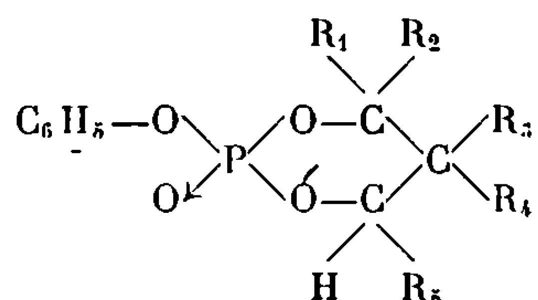
(6) Les dérivés du cyclobutenylcarbinol ne se forment pas toujours dans des proportions permettant de les isoler.

(*Laboratoire de Chimie C.B.B.G., section B, Faculté des Sciences, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et premiers éléments de l'étude spectrographique de quelques esters cycliques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Majoral, Aurelio Munoz** et **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Un certain nombre d'oxo-2 phénoxy-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2 ont été préparés. Pour l'un d'eux, nous avons pu séparer deux racémiques diastéréoisomères. Les premiers éléments d'une étude spectrographique par infrarouge et par résonance magnétique nucléaire sont exposés.

A la suite de travaux de recherche sur les esters phosphoriques cycliques [(1), (2), (3)], nous avons entrepris l'étude structurale de ceux qui comportent un cycle hexaatomique. Nous avons donc synthétisé les composés (I) à (IV) dont la formule « plane » est représentée par le schéma suivant :



	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	R_5.
(I)	H	H	CH_3	CH_3	H
(II)	H	H	H	H	CH_3
(III)	CH_3	CH_3	H	H	CH_3
(IV)	H	H	CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$

Préparation de quelques esters phosphoriques cycliques. — Tous les composés cycliques obtenus sont préparés de la même façon ; le diol correspondant (diméthyl-2.2 propanediol-1.3; butanediol-1.3: méthyl-2 pentanediol-2.4; triméthyl-2.2.4 pentanediol-1.3) (une demi-mole) et une base azotée (triéthylamine ou 2.6-lutidine) (une mole) sont dissous dans environ 400 cm^3 de benzène anhydre; on ajoute goutte à goutte le dichlorure de phénylphosphoryle (une demi-mole) en agitant énergiquement et en maintenant la température de la solution à 0°C; le chlorhydrate de la base précipite immédiatement; on abandonne le mélange réactionnel pendant une nuit à la température ambiante; on filtre, on évapore le benzène sous vide; on obtient une solution visqueuse, dans laquelle les premiers cristaux d'ester cyclique apparaissent rapidement.

Ces cristaux sont séchés sous vide, lavés à l'eau froide, puis recristallisés soit dans le tétrachlorure de carbone (I), soit dans l'hexane [(II) et (III)], soit dans l'hexane additionné de quelques gouttes de benzène (IV). Nous avons ainsi obtenu :

— *L'oxo-2 phénoxy-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-1.3.2* (I) : F 131-132°C.

Analyse : $C_{11}H_{15}O_4P$, calculé %, C 54,54; H 6,20; P 12,81; trouvé %, C 54,43; H 5,94; P 12,95.

— *L'oxo-2 phénoxy-2 méthyl-4 dioxaphosphorinane-*1.3.2 (II) : F 71,5-73°C.

Analyse : $C_{10}H_{13}O_4P$, calculé %, C 52,63; H 5,70; P 13,59; trouvé %, C 52,41; H 5,78; P 13,48.

— *L'oxo-2 phénoxy-2 triméthyl-4.4.6 dioxaphosphorinane-*1.3.2 (III) : F 94,5-96°C.

Analyse : $C_{12}H_{27}O_4P$, calculé %, C 56,25; H 6,64; P 12,11; trouvé %, C 56,24; H 6,87; P 11,96.

— *L'oxo-2 phénoxy-2 isopropyl-4 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinane-*1.3.2 (IV). — Par recristallisation fractionnée dans l'hexane additionné de quelques gouttes de benzène, nous avons pu séparer deux composés isomères (IV *a*) et (IV *b*). La purification de ces deux isomères a été suivie par spectrographie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire.

Ester phosphorique cyclique (IV *a*) : F 65-66,5°C.

Analyse : $C_{14}H_{21}O_4P$, calculé %, C 59,15; H 7,39; P 10,91; trouvé %, C 59,28; H 7,46; P 11,02.

Ester phosphorique cyclique (IV *b*) : F 92-93,5°C.

Analyse : $C_{14}H_{21}O_4P$, calculé %, C 59,15; H 7,39; P 10,91; trouvé %, C 58,98; H 7,60; P 10,95.

Premiers éléments de l'étude spectrographique. — L'étude spectrographique montre que certaines bandes de vibration attribuables au noyau phényle sont doubles pour les esters phosphoriques (I), (II), (III) et simples pour les isomères (IV *a*) et (IV *b*) (*voir* tableau). Ceci est particulièrement visible pour les bandes de vibration dites ν_{C-C} du noyau phényle vers 1600 cm^{-1}.

D'autre part, si les fréquences de vibration correspondant au groupement P → O sont très voisines pour les esters (I), (II) et (III), celles qui correspondent aux isomères (IV *a*) et (IV *b*) diffèrent entre elles assez sensiblement.

Esters.	$\nu_{P \to O}$ (cm^{-1}).	ν_{C-C} du noyau phényle (cm^{-1}).	Déplacement chimique de ^{31}P (en millioniėmes).
(I)	1285	1596 1590	+16
(II)	1297	1598 1590	+15,1
(III)	1284	1597 1589	+14,2 +16
(IV *a*)	1275	1590	+10,9
(IV *b*)	1292	1594	+16,5

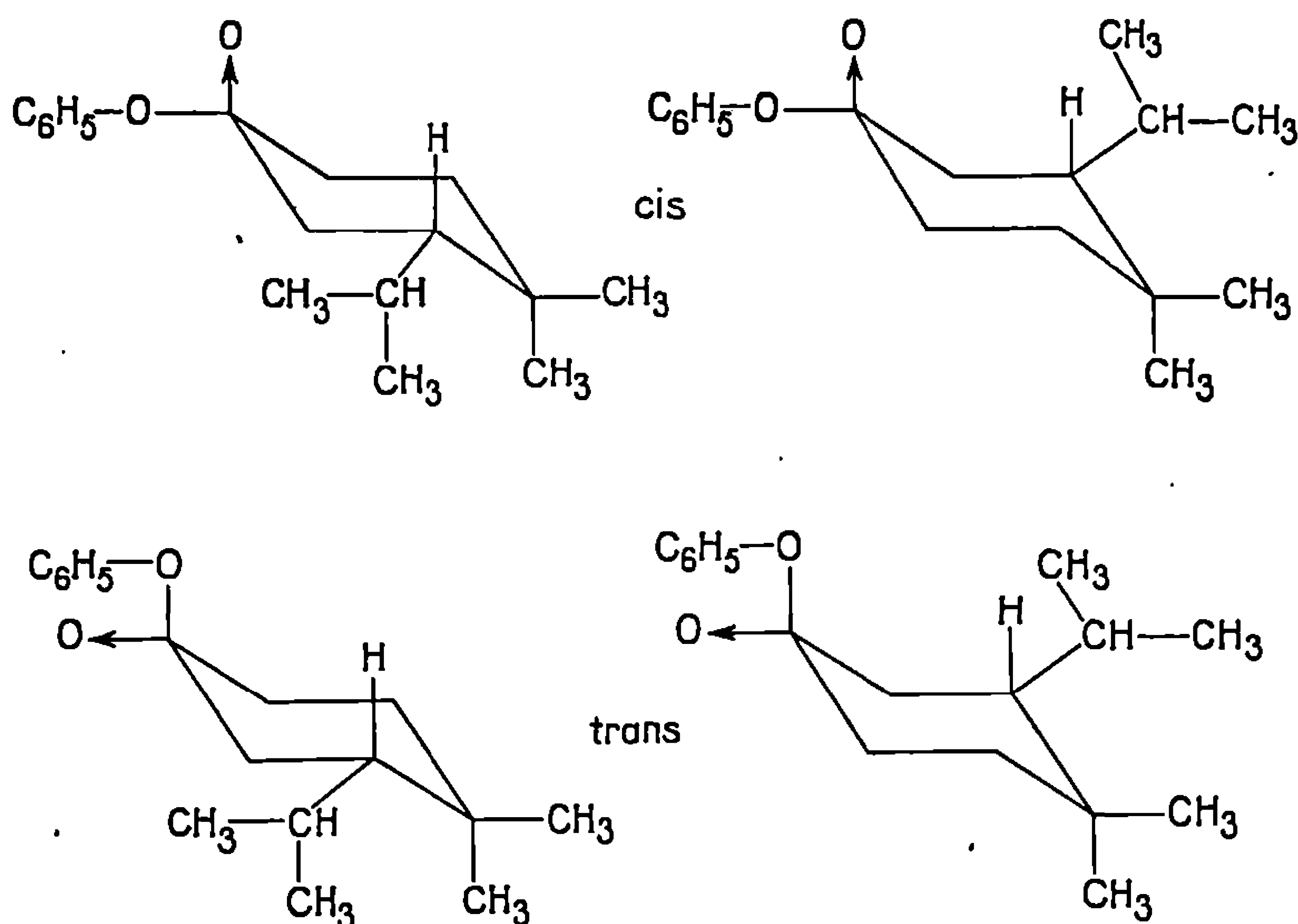
L'étude spectrographique en résonance magnétique de ^{31}P montre que les déplacements chimiques pour tous ces esters phosphoriques cycliques

se situent entre +10,9 et +16,5 millionièmes (déplacements chimiques comptés positivement vers les champs forts) (*voir* tableau).

Comme les diols utilisés pour les synthèses des esters (II), (III) et (IV) sont racémiques, on peut prévoir l'existence de quatre stéréoisomères pour chacun de ces composés. En effet, ces derniers présentent deux centres d'asymétrie : un atome de carbone et l'atome de phosphore. Nous aurions donc pu isoler deux racémiques diastéréoisomères dans ces trois synthèses.

En fait, dans le cas des esters phosphoriques cycliques (II) et (III), nous n'avons pas pu obtenir cette séparation. Le spectre de résonance magnétique du noyau ^{31}P fait d'ailleurs apparaître un pic légèrement dédoublé à +15,1 millionièmes pour l'ester (II) et deux pics assez distincts à +14,2 et +16 millionièmes pour l'ester (III).

Ce n'est que dans le cas des oxo-2 phénoxy-2 isopropyl-4 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinanes-1.3.2 (IV) que nous avons pu séparer deux isomères. Ceux-ci ne présentent pas pour la résonance magnétique de ^{31}P le même déplacement chimique (*voir* tableau). Selon toute vraisemblance, ces deux composés diffèrent par l'orientation mutuelle des groupes phénoxyle et isopropyle, *cis* dans l'un, *trans* dans l'autre.



Il est probable que le cycle dioxaphosphorinane possède dans ces deux composés la conformation chaise observée pour l'oxo-2 phénoxy-2 dioxaphosphorinane-1.3.2 ([4]). Il est également probable que le groupement isopropyle occupe toujours la position équatoriale; le groupement phénoxyle serait toujours en position axiale dans l'isomère *trans* et toujours en position équatoriale dans l'isomère *cis*. Ceci expliquerait que les bandes d'absorption du noyau phényle soient simples pour chacun d'eux.

Au contraire, pour les autres esters phosphoriques cycliques (I), (II) et (III), la possibilité de déformation du cycle fait que le radical phénoxyle peut être tantôt axial, tantôt équatorial : nous aurions ainsi l'explication du dédoublement des bandes correspondantes.

Toutefois la position équatoriale du groupement phénoxyle comporte certainement des contraintes : en effet, dans l'oxo-2 phénoxy-2 dioxa-phosphorinane-1.3.2, le groupement phénoxyle est toujours en position axiale comme Geise l'a montré au moyen de la diffractions des rayons X [4]. Il ne semble pas en être ainsi pour la plupart des esters que nous avons préparés.

(*) Séance du 6 décembre 1967.

(1) J. NAVECH, M. REVEL, J. P. VIVES et A. MUNOZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 224.
(2) J.-P. VIVES, A. MUNOZ, J. NAVECH et F. MATHIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2544.
(3) A. MUNOZ, J. NAVECH, J.-P. VIVES et J.-P. MAJORAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3343.
(4) H. J. GEISE, *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 86, 1967, p. 362.

(*Laboratoire de Chimie Physique II,*
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 6 décembre 1967.)

Note présentée le 27 novembre 1967, de M. *Claude Agami*, Sur le faible caractère électrophile des solvants aprotoniques dipolaires :

Page 1332, tableau I, avant-dernière et dernière lignes, *au lieu de* DMSO, *lire* HMPT; *au lieu de* HMPT, *lire* DMSO.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution au calcul de l'énergie d'excès des mélanges de sels fondus. Application à des systèmes contenant les ions* Ag^+ *et* Tl^+. Note (*) de M. **Yoshio Nakamura**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'énergie d'excès des systèmes AgCl-MCl et TlCl-MCl (M : métaux alcalins) a été calculée d'après un modèle quasi réticulaire.

Nous avons proposé [1] une expression pour l'énergie d'excès d'un système binaire de sels fondus simples avec anion commun (AX-BX), expression qui a été examinée pour quelques systèmes binaires d'halogénures alcalins [[1], [2]]. Nous envisageons ici son application à des systèmes contenant l'ion Ag^+ et Tl^+, c'est-à-dire à des systèmes dans lesquels l'interaction de Van der Waals ne peut pas être négligée.

Nous avons considéré les trois contributions principales à l'énergie d'excès correspondant à l'interaction coulombienne (E_c^E), à celle de Van der Waals (E_d^E) et à l'interaction de polarisation (E_p^E). L'énergie d'excès totale (E^E) du système AX-BX est donnée par la somme

$$E^E = E_l^E + E_d^E + E_p^E = (k_c + k_d + k_p)\, x_1 x_2,$$

où k_c, k_d et k_p sont les paramètres d'énergie correspondants, x_1 et x_2 les fractions molaires des sels AX et BX. E_c^E, E_d^E et E_p^E peuvent être calculées par les équations (8), (9) et (10) de la référence [1]. Nous supposons que le rayon ionique de Ag^+ est approximativement égal à celui de Na^+ et le rayon ionique de Tl^+ à celui de Rb^+ [3]. Le choix des autres paramètres et le détail du calcul sont donnés dans la référence [2].

TABLEAU I.

Paramètres d'énergie dans les systèmes AgCl-MCl *à* $X_1 = 0,5$ (kcal/mol).

	k_c.	k_d.	k_p.	k(calc.).	k(obs) [4].
AgCl-LiCl......	—0,5	1,4	—0,3	+0,6	+1,97
AgCl-NaCl......	0,0	1,0	0,0	+1,0 +0,528 [5]	+1,23
AgCl-KCl......	—0,7	0,5	—0,3	—0,5	—2,21
AgCl-RbCl.....	—1,2	0,5	—0,6	—1,1	—3,5
AgCl-CsCl......	—2,2	0,6	—1,1	—2,7	—5,2

TABLEAU II.

Paramètres d'énergie dans les systèmes TlCl-MCl *à* $X_1 = 0,5$ (kcal/mol).

	k_c.	k_d.	k_p.	k (calc.).	k (obs) (⁷).
TlCl-LiCl......	—3,1	3,8	—1,4	—0,7	—0,49
TlCl-NaCl.....	—1,2	2,1	—0,5	+0,4	+1,74
TlCl-KCl......	—0,1	1,1	0,0	+1,0	+1,28
TlCl-RbCl.....	0,0	0,7	0,0	+0,7	+0,72
TlCl-CsCl......	—0,2	0,3	—0,1	0,0	—0,06

Les résultats du calcul sont donnés dans les tableaux I et II. L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est assez satisfaisant. Nous notons que le changement de signe de l'énergie d'excès selon le système est bien expliqué par la contribution du terme d'interaction de Van der Waals. La théorie de Murgulescu et Sternberg ([5]) donne une valeur positive pour k dans le système AgCl-Na Cl. Toutefois, leur théorie basée sur la théorie de Wasastjerna pour les solutions solides ioniques laisse prévoir toujours une valeur positive pour l'énergie d'excès, ce qui n'est pas valable pour tous les systèmes considérés.

Dans notre modèle [([1]), ([2])], on a supposé que les interactions entre les plus proches voisins (cation-anion) ne se modifient pas lors du mélange. Cette hypothèse est sujette à de sérieuses discussions ([6]). Cependant, il n'est pas possible, pour le moment, d'estimer ces contributions. Nous pensons, en vue de cet accord (tableaux I et II), que l'expression que nous avons proposée peut être utile pour l'estimation semi-quantitative du comportement énergétique des mélanges de sels simples fondus.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

([1]) Y. NAKAMURA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1459.
([2]) Y. NAKAMURA, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1966.
([3]) M. BLANDER, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1092.
([4]) L. S. HERSH et O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1309.
([5]) I. MURGULESCU et S. STERNBERG, *Acad. Rep. Pop. Roumanie*, 6, 1961, p. 29.
([6]) M. BLANDER, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 809; H. T. DAVIS et S. A. RICE, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 810.
([7]) L. S. HERSH, A. NAVROTSKY et O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3752.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*
Adresse actuelle : *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hokkaido, Sapporo, Japon.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation de l'équation de Gibbs dans la détermination des encombrements moléculaires limites de stéroïdes tensioactifs à l'interface huile-eau.* Note (*) de MM. **Jean-François Baret** et **Robert Roux**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Lorsqu'une solution de stéroïdes dans l'huile de vaseline est mise en contact avec de l'eau, grâce à leur groupement hydroxyle ou cétone les molécules de stéroïdes s'adsorbent sur l'interface huile-eau. Le nombre de molécules adsorbées varie au cours du temps jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre la couche adsorbée et la masse de la solution. On sait

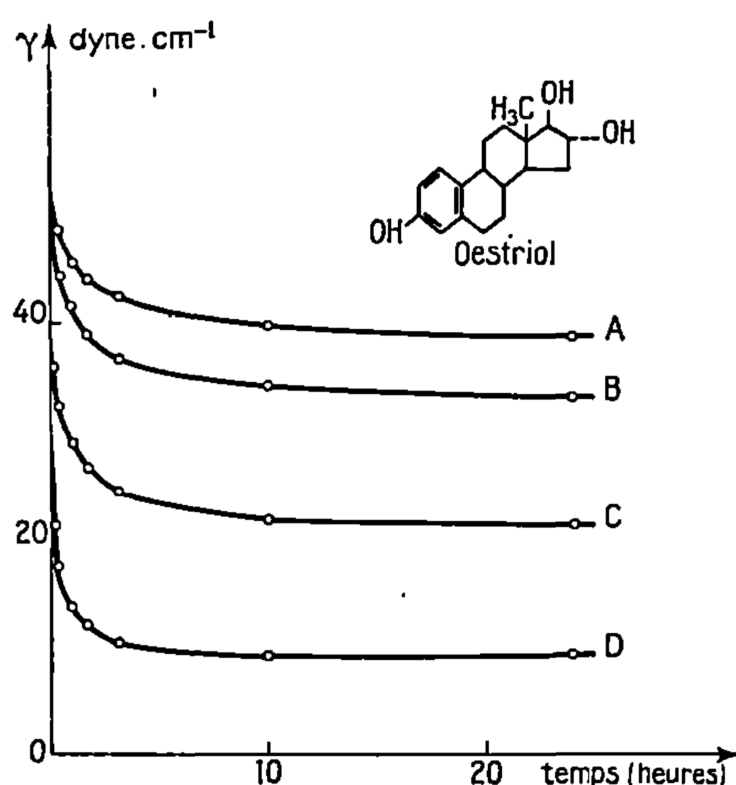


Fig. 1. — Exemple d'évolution de la tension interfaciale dans le cas de l'œstriol.
Les concentrations en mole/litre⁻¹ sont les suivantes :
A : $1{,}87.10^{-5}$; B : $3{,}75.10^{-5}$; C : 15.10^{-5}; D : 60.10^{-5}.

depuis Gibbs [1] que ce nombre Γ de molécules présentes à l'équilibre sur une unité d'interface est donné par

$$\Gamma = -\frac{1}{kT}\frac{d\gamma}{d\log C},$$

γ est la tension interfaciale d'équilibre à l'interface eau-solution. C, la concentration de stéroïdes dans la solution huileuse.

Dans l'hypothèse d'une couche adsorbée monomoléculaire, la portion d'aire de l'interface, $\sigma = 1/\Gamma$ occupée par une molécule, s'obtient à partir de la variation de Γ en fonction du logarithme de la concentration.

Nos mesures ont porté sur 16 stéroïdes différents choisis parmi les plus représentatifs, et le cycloestrol.

Ces produits sont purifiés chromatographiquement, leur pureté est contrôlée par spectrophotométrie infrarouge.

L'huile utilisée est une huile de vaseline très visqueuse. Pour éliminer toutes traces de substances tensio-actives cette huile est traitée sur terre adsorbante. L'eau est tridistillée.

Les mesures des tensions interfaciales sont faites à 22°C, à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante [2].

Pour déterminer γ, nous avons suivi l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps jusqu'à son équilibre (*fig.* 1).

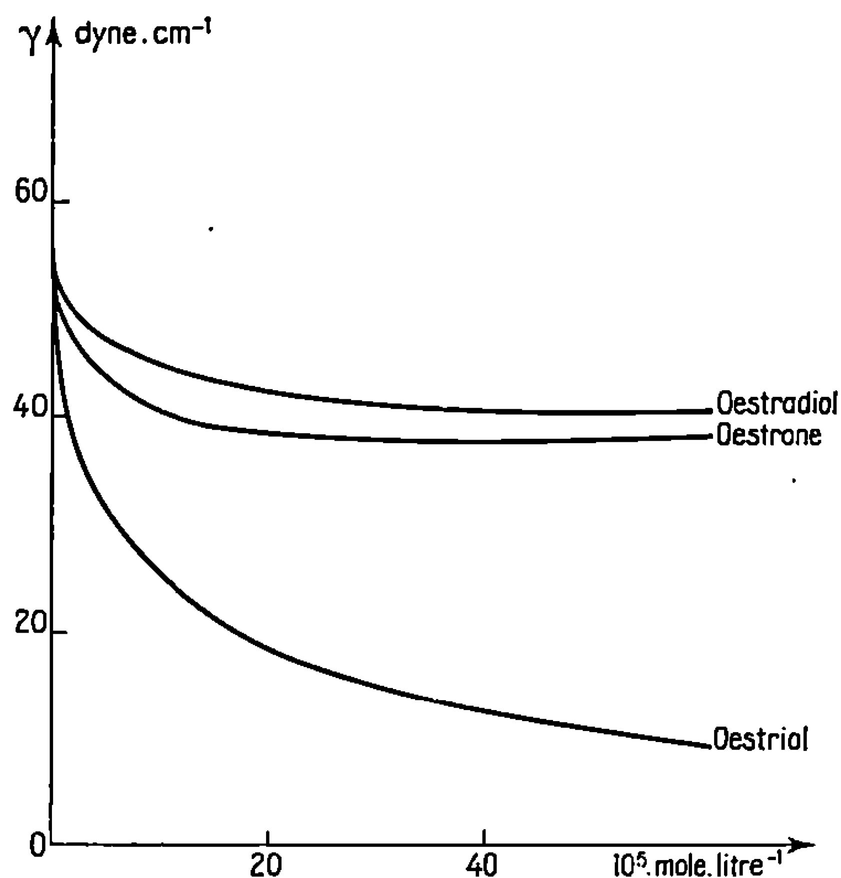


Fig. 2. — Tension interfaciale en fonction de la concentration à l'interface huile-eau à 22°C.

Les valeurs des tangentes à la courbe $\gamma = f(\log C)$ permettent d'obtenir σ en angströms grâce à la relation

$$\sigma = -\frac{407,21}{\dfrac{d\gamma}{d\log C}},$$

γ étant exprimé en $mN.m^{-1}$.

On remarque sur la figure 2 que la valeur de la pente de la courbe $\gamma = f(C)$ croît avec la concentration pour atteindre une limite qui correspond à la valeur minimale de l'encombrement moléculaire σ_0. Les molécules de stéroïdes présentent alors un tassement superficiel maximal et l'aire disponible en moyenne pour chaque molécule peut être appelée « *encombrement moléculaire interfacial limite* ».

Nous résumons dans le tableau I le calcul de σ_0 dans le cas de la cortisone.

TABLEAU I.

Détermination de l'aire occupée par une molécule à l'interface dans le cas de la cortisone.

$C \times 10^5$.	$\text{Log}(C \times 10^5)$.	γ.	$\frac{d\gamma}{d \text{Log} C}$.	σ_0.
1.......	0	46,1	—4,9	83,1
1,6.....	0,464	43,6	—5,8	70,2
2.......	0,693	42,2	—6,4	63,6
3.......	1,099	39,4	—6,8	59,9
4.......	1,386	37,4	—7,1	57,4
5.......	1,609	36,2	—7,3	55,8
8.......	2,079	32,3	—7,4	55,0
12.......	2,485	29,3	—8,2	49,7
16.......	2,773	26,9	—8,2	49,7
20.......	2,996	25	—8,2	49,7

C, mole × litre^{-1}; γ, dyne × cm^{-1}; $d\gamma/d$LC : en dyne × cm^{-1}; σ_0 : Å^2 × molécule^{-1}.

Les valeurs de σ_0 obtenues pour les 17 corps étudiés sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Valeurs de l'aire limite des molécules à l'interface eau-huile.

Produits.	σ_0. Å^2.(molécule)$^{-1}$.
1. Œstrone....................	104,4
2. Œstradiol..................	119,8
3. Œstriol....................	46,8
4. Androstane.................	60,8
5. Androstérone...............	103,1
6. Épiandrostérone............	87,6
7. Étiocholane-3 β OH-17 one.....	75,4
8. Étiocholane-3 α OH-17 one.....	60,8
9. D. H. A....................	61,7
10. Testostérone..............	48,8
11. Progestérone..............	83,1
12. 17-OH-progestérone........	79,1
13. D. O. C...................	69
14. Cortisone.................	49,7
15. Cortisol..................	45,2
16. Cholestérol...............	40,4
17. Cycloestrol...............	113,1

Ces résultats permettent de se rendre compte de la manière dont les molécules s'orientent à l'interface; en particulier on peut constater la différence de comportement de deux épimères tels que l'androstérone et l'épiandrostérone, et que l'étiocholanone-3 α-ol et l'étiocholanone-3 β-ol.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) W. J. GIBBS, *The Collected work of W. J. Gibbs*, I, Langerans Green and Co, New-York, 1931.

(2) R. MÉRIGOUX et M. TAXY, *Revue I. F. P.*, 16, 1961, p. 159.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Physique industrielle, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la vapeur d'eau sur la réaction de l'uranium avec l'anhydride carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean Païdassi**, **René Desrues** et **Raymond Darras**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette influence de la vapeur d'eau est particulièrement importante à 400°C et au-dessous. Elle doit alors être attribuée à la présence d'hydrure UH_3 à la base des pellicules de bioxyde d'uranium formées.

La réaction de l'uranium avec l'anhydride carbonique humide n'a suscité jusqu'à présent qu'un nombre très réduit de recherches, parmi lesquelles il faut citer celles de Antill et coll. ([1]), Tyzack ([2]), ainsi que Phennah et coll. ([3]). C'est la raison pour laquelle nous lui avons consacré une étude systématique dans un intervalle de températures suffisamment étendu (200-700°C) et dans un domaine de concentrations en vapeur d'eau allant de 3.10^{-6} (gaz « sec ») à $22\,000.10^{-6}$ (en volume); l'anhydride carbonique utilisé était par ailleurs très pur ($O_2 < 3.10^{-6}$; $N_2 < 15.10^{-6}$).

Trois qualités d'uranium ont été mises en œuvre : l'uranium I raffiné (impuretés principales en parties par million, en poids : $C = 60$; $O_2 = 80$; $Al < 20$; $Fe < 10$; $Si = 45$), et les uraniums II et III de qualité nucléaire courante, donc légèrement moins purs que le métal précédent.

Les échantillons, sous forme de plaquettes ayant en général pour dimensions : $15 \times 10 \times 2$ mm, étaient d'abord polis sous eau jusqu'au papier carborundum 600, puis subissaient un polissage électrolytique; après quoi ils étaient lavés très soigneusement à l'eau puis à l'alcool. Leur oxydation, qui suivait immédiatement leur préparation, était effectuée dans une thermobalance « Ugine-Eyraud », de type B 60 à enregistrement électronique, sensible au 1/10 de milligramme, le gaz humide y circulant sous un débit constant de 10 l/h.

L'identification des produits de réaction a été faite par diffraction de rayons X et par analyse chimique. Quelle que soit la température,

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Échantillon d'uranium purifié, oxydé dans le mélange gazeux $CO_2 + 22\,000.10^{-6}$ H_2O (en volume), à 200°C pendant 72 h. La pellicule d'oxyde a été abrasée sensiblement jusqu'à l'interface métal-pellicule. La micrographie représente la surface ainsi obtenue. On y observe des plages blanches d'uranium mis à nu, noires de bioxyde d'uranium, et grises d'hydrure UH_3. (G × 750.)

Fig. 2. — Surface d'un échantillon d'uranium purifié, oxydé dans le mélange $CO_2 + 2\,000.10^{-6}$ H_2O (en volume), à 300°C pendant 7 h. (G × 600.)

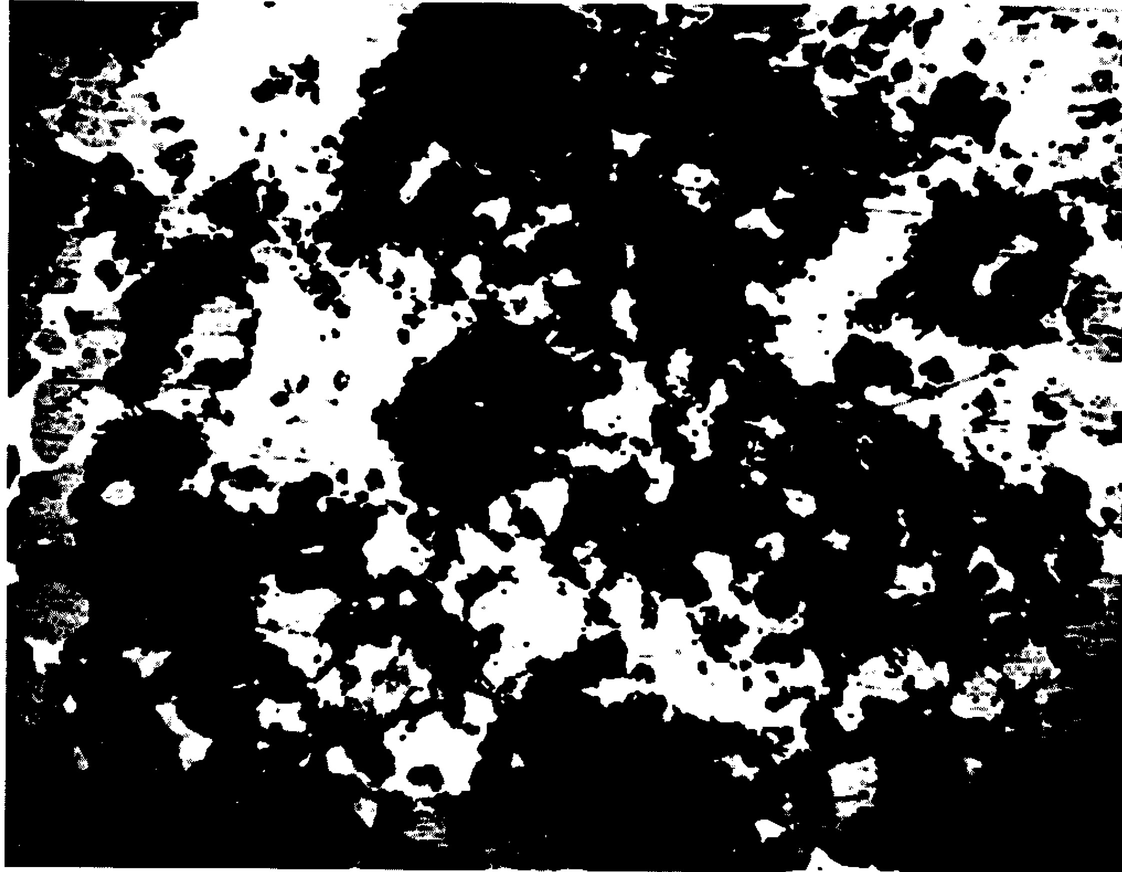


Fig. 1.

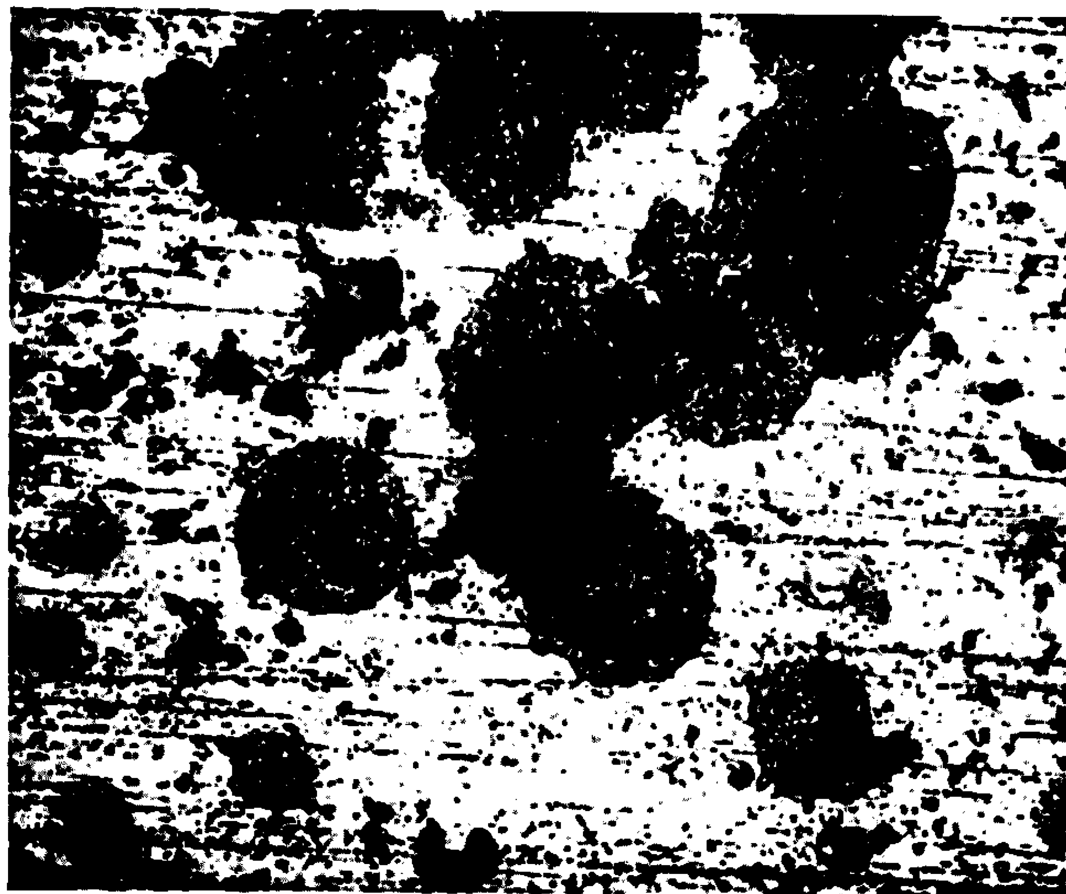


Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Surface d'un échantillon d'uranium purifié, oxydé dans le mélange $CO_2 + 200.10^{-6}$ H_2O (en volume), à 400°C pendant 320 h. Les plages noires correspondent à des piqûres de corrosion. (G × 30.)

Fig. 4. — Coupe d'un échantillon d'uranium nucléaire oxydé dans le mélange $CO_2 + 2\,000.10^{-6}$ H_2O (en volume), à 400°C pendant 19 h. Le creux observé sur la partie droite de la micrographie correspond à une piqûre spectaculaire. (G × 350.)

le produit principal de la réaction est le bioxyde d'uranium vraisemblablement légèrement hyperstœchiométrique. Cependant, à 400°C et au-dessous, il est accompagné de faibles quantités d'hydrure UH_3-β localisé à l'interface métal-oxyde (*fig.* 1). Enfin du carbone libre se dépose au cours de la réaction, sa teneur dans la pellicule oxydée variant entre 500 et $5\,000.10^{-6}$ (en poids) suivant les conditions de l'essai.

L'examen micrographique des échantillons ainsi oxydés a permis en outre de dégager les faits suivants :

— A 200 et 300°C, la croissance de l'oxyde débute en des sites privilégiés de la surface du métal, correspondant vraisemblablement à des défauts du film d'oxyde protecteur préexistant, et se propage ensuite concentriquement à partir de ces points; les plages circulaires ainsi formées (*fig.* 2) se rejoignant enfin pour recouvrir la totalité de la surface. Quand la durée d'oxydation augmente, le revêtement se dégrade, d'abord par endroits, puis sur toute la surface, ce qui conduit à une accélération de la cinétique de réaction, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

— A 400°C, conjointement à l'édification d'une pellicule continue, d'épaisseur sensiblement constante, apparaît localement une attaque en profondeur dont l'importance s'accroît avec la teneur en vapeur d'eau du gaz carbonique et la durée de l'essai. Comme l'oxyde formé à l'aplomb de ces points d'attaque est friable et peu adhérent, il se produit finalement des piqûres assez profondes, nettement visibles en plan (*fig.* 3) ou en coupe (*fig.* 4).

— Enfin, au-dessus de 400°C, les piqûres rétrogradent, et les pellicules d'aspect plus compactes deviennent alors d'épaisseur sensiblement uniforme.

Les diagrammes des figures 5 à 7 récapitulent, à titre d'exemple, les résultats cinétiques obtenus à 300, 500, 600 et 700°C. En général les courbes isothermes présentent un tronçon initial sensiblement linéaire, d'équation Δm (mg/cm^{-2}) $= K_i t$ [1], t étant le temps et K_i la constante de vitesse dont la valeur reste relativement faible; il apparaît ensuite une branche accélérée, après quoi s'établit finalement un régime linéaire d'équation $\Delta m = K_f t + K_0$ [2] apparemment stable. Le rapport $r = K_f/K_i$ est d'autant plus élevé que la température de réaction est plus basse.

Comme les vitesses d'oxydation des trois qualités d'uranium mises en

œuvre sont très voisines (*fig.* 8), nous avons représenté, indifféremment de ces dernières, la variation du logarithme de la constante de réaction K_f en fonction de l'inverse de la température absolue, pour les diverses valeurs de la concentration c_{H_2O}. Or chacune des courbes relative à une concentration donnée présente une discontinuité au voisinage de 432°C qui est précisément la température de dissociation de l'hydrure UH_3 sous une pression d'hydrogène égale à 1 bar. Au-dessous de 300°C, de même qu'au-dessus de 500°C, les alignements des points expérimentaux sont relati-

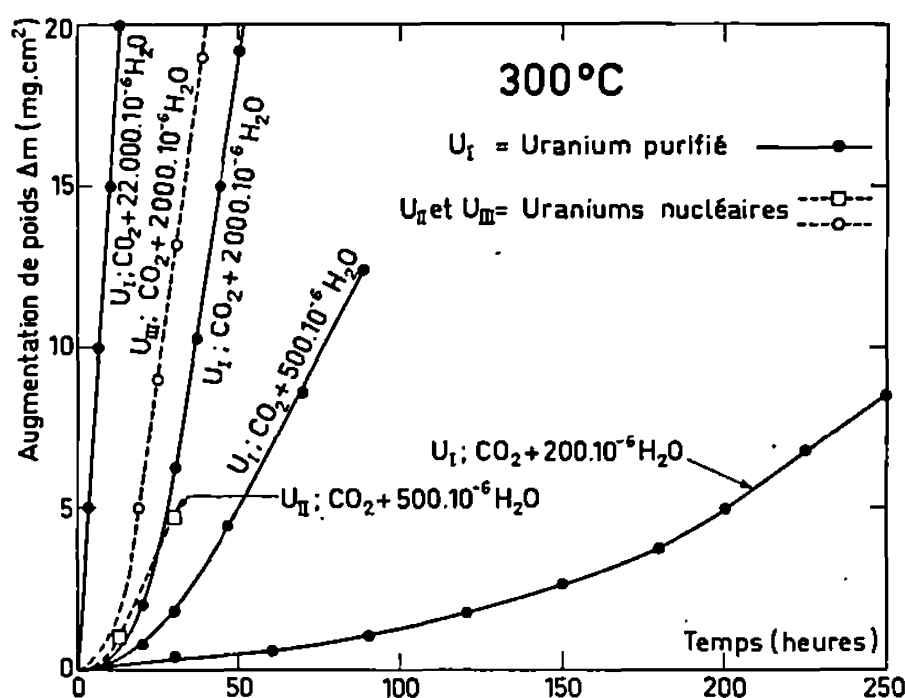


Fig. 5.

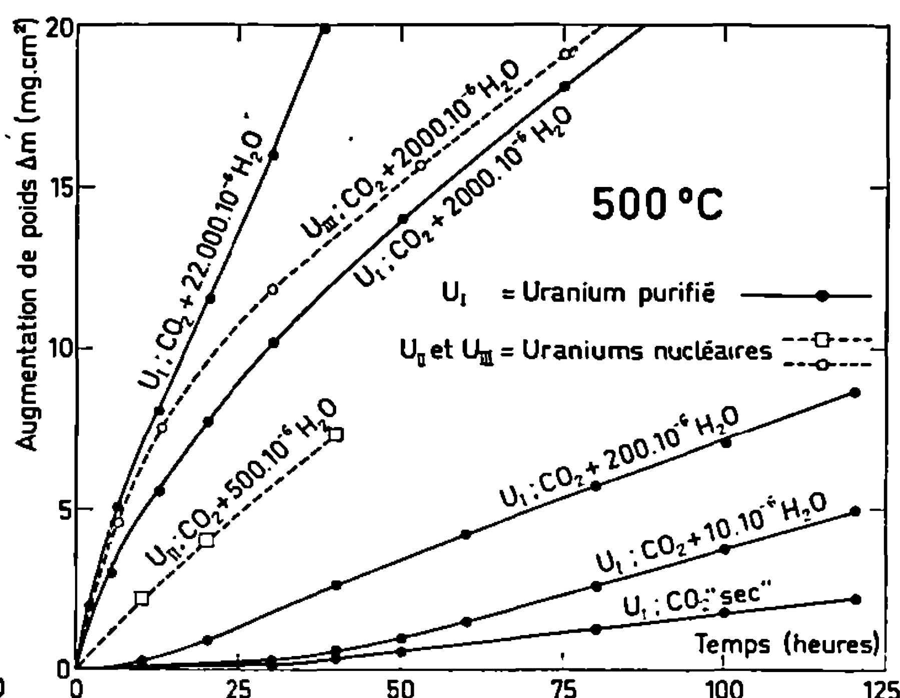


Fig. 6.

vement satisfaisants et conduisent aux énergies d'activation indiquées sur le diagramme, soit respectivement 13 et 35 kcal/mole. Il découle en outre des courbes de la figure 8 que la vitesse de réaction croît avec la teneur du gaz en vapeur d'eau (donc avec sa pression partielle); cependant cette croissance est rapide au-dessous de 400°C, mais beaucoup plus lente aux températures supérieures à 500°C.

Sur la base de ces résultats, quel mécanisme peut-on proposer pour la réaction de l'uranium avec l'anhydride carbonique humide ? Nous pensons que, dans l'intervalle 500-700°C, le processus limitant est la diffusion des ions O^{2-}, résultant de la dissociation des molécules de CO_2 et de H_2O à l'interface gaz-oxyde, à travers le très mince film compact d'épaisseur constante constituant une partie du revêtement de bioxyde d'uranium; en effet, dans ces conditions, l'énergie d'activation correspondant à cette diffusion, qui est de l'ordre de 29 kcal/mole ([6]), est voisine de celle caractérisant le processus d'oxydation. Dans l'intervalle 200-300°C, où la seconde est nettement plus basse que la première, il faudrait de plus admettre l'intervention d'une réaction d'interface (sans doute localisée à l'interface $U-UH_3$), d'autant plus que celle-ci impliquerait une forte influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse de réaction, ce que nous avons justement constaté dans ces conditions.

Quant à l'accroissement considérable de la vitesse d'oxydation δK_f, lié à la présence de vapeur d'eau dans l'anhydride carbonique, nous admettrons qu'il est dû : d'une part à un effet stimulant de cette dernière sur la diffusion dans le mince film compact de bioxyde d'uranium, d'autre part et surtout à un processus d'éclatement mécanique de celui-ci. Dans l'intervalle 500-700°C, ce dernier phénomène résulterait du dégagement d'hydrogène suivant la réaction : $U + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 2H_2$ [3], alors

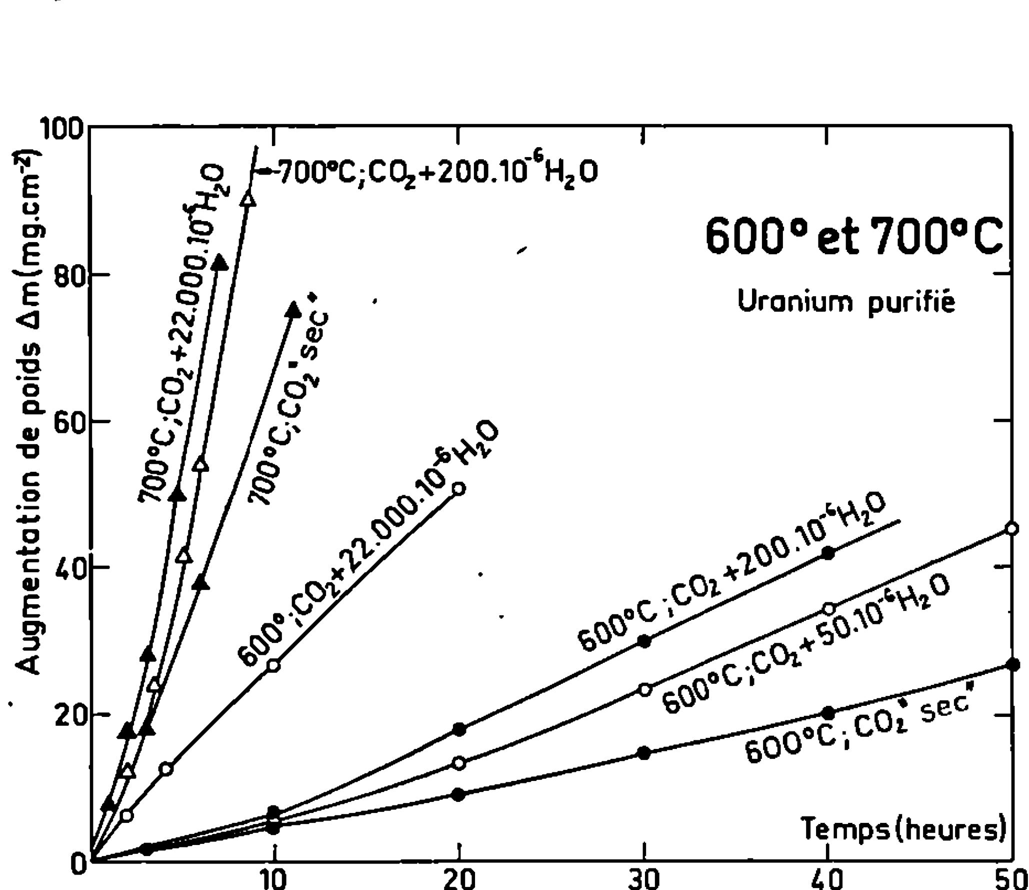


Fig. 7.

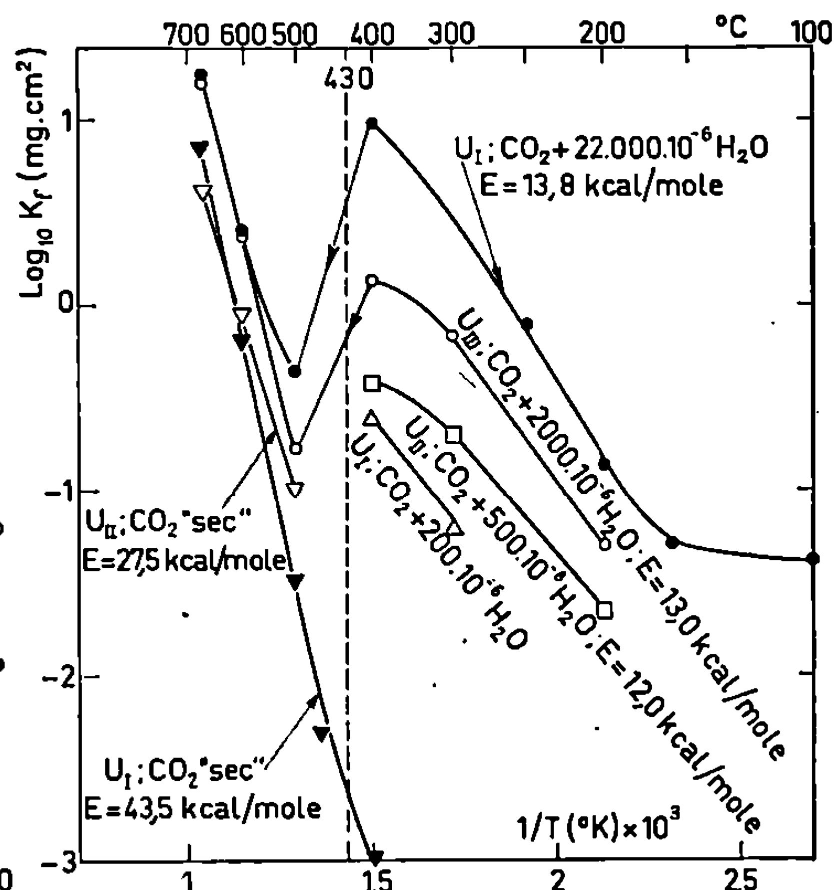


Fig. 8.

qu'à 400°C et au-dessous il serait surtout la conséquence de la fracturation, sous l'effet des contraintes de compression, du film d'hydrure très fragile qui se formerait grâce à la succession des réactions [3] et $U + 3/2H_2 \rightarrow UH_3$ [4]. Du fait de cette fragilité, le processus d'éclatement du film d'oxyde serait dans ce cas beaucoup plus efficace que précédemment, ce qui expliquerait pourquoi δK_f est également beaucoup plus considérable entre 200 et 400°C que dans l'intervalle 500-700°C, conformément à nos observations.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) J. E. Antill, K. A. Peakall, N. Crick et M. Gardner, U.K.A.E.A. (G. B.), A. E. R. E.-M/R-2524, 1958.

(2) C. Tyzack, *Properties of Reactor Materials and the Effects of Radiation Damage*, Butterworths, Londres, 1962, p. 403.

(3) P. J. Phennah, J. E. Palmer et M. W. Davies, 1967 (non publié).

(4) J. Loriers, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 547; *Thèse*, Paris, 1952.

(5) J. Païdassi, M. L. Pointud, R. Caillat et R. Darras, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1961, p. 162.

(6) A. B. Auskern et J. Belle, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1961, p. 267.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Service de Chimie des Solides,
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

PHOTOCHIMIE. — *Étude spectroscopique de l'acide folique* (¹).
Note (*) de Mme **Corinne Thiéry-Cailly**, présentée par M. Francis Perrin.

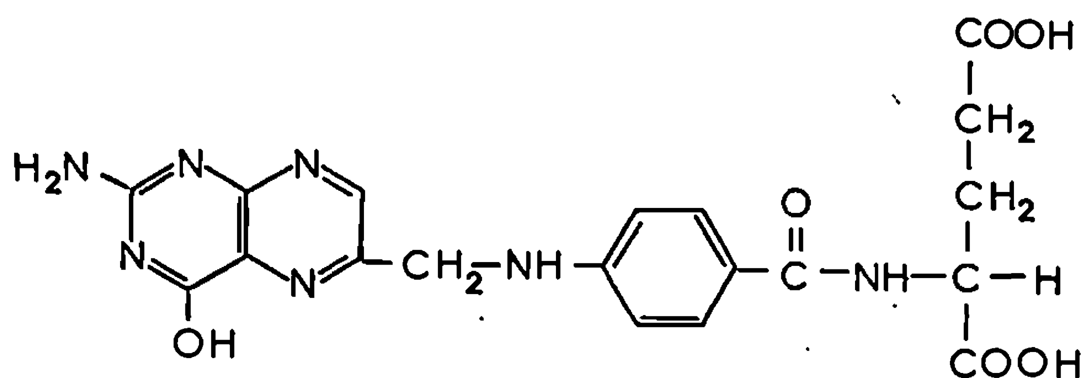
On a précédemment établi par des mesures spectroscopiques réalisées à 77°K, que les deux fractions conjuguées, qui entrent dans la composition de l'acide folique, n'étaient pas coplanaires. Nous exposons à présent des mesures effectuées en milieu fluide dans le but d'obtenir des informations concernant l'interaction éventuelle de ces mêmes fractions.

1. Introduction. — Une première étude spectroscopique de l'acide folique (²), nous avait conduits à exclure l'hypothèse d'une hyperconjugaison entre la fraction ptérine et la fraction acide paraaminobenzoïque qui le composent. Les conditions expérimentales dans lesquelles nous étions contraints de nous placer n'étaient guère favorables à des mesures d'absorption et d'émission de fluorescence, susceptibles d'indiquer la nature et le degré de l'interaction éventuelle des deux fractions. Grâce au pouvoir dissolvant de l'imidazole, nous avons pu réaliser en solution aqueuse et à différents pH, l'expérimentation souhaitée sur l'acide folique, [I, « Mann Research Laboratories »] la ptérine [II, « Koch-Light »] et l'acide paraaminobenzoïque [III, soit P. A. B., « Merck »].

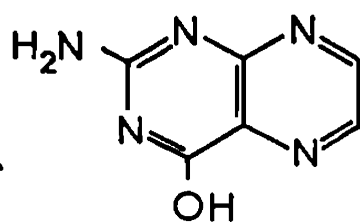
2. Expérimentation. — Dans l'ensemble, à l'exception de l'acide PAB, ces substances sont très peu solubles dans l'eau et les solvants organiques usuels. Nous avons observé un net accroissement de leur solubilité en présence d'imidazole (« Eastman Kodak ») 10^{-2} M, en solution aqueuse, dont on ajustait le pH par addition d'acide chlorhydrique ou de soude (remarquons que la dissolution est toujours plus facile à pH franchement alcalin).

Nous avons vérifié que les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence n'étaient pas modifiés de façon notable par la présence d'imidazole.

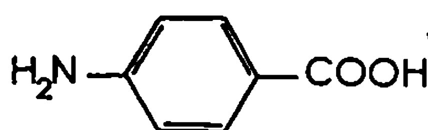
Nous rappelons la structure de ces différents composés :



I ACIDE FOLIQUE



II PTÉRINE



III ACIDE PAB

3. Résultats. — *a. Absorption* [Spectrophotomètre « Cary 15 »]. — Nous avons enregistré, dans des conditions identiques de concentration et de pH, les spectres d'absorption de la ptérine, de l'acide PAB, puis de leur mélange en proportions équimolaires. On a comparé ce dernier, d'une part, au spectre qu'on obtiendrait par addition des densités optiques de la ptérine et de l'acide PAB, pris isolément, d'autre part, au spectre de l'acide folique.

Les composés étaient dissous en concentration 10^{-5} M dans des solutions aqueuses d'imidazole (10^{-2} M) à différents pH. Nous avons observé une évolution des spectres de la ptérine et de l'acide folique avec le pH, mettant en évidence un équilibre entre deux formes distinctes. Ces deux formes caractéristiques de la ptérine ont déjà été identifiées ([3]) : il s'agit de la molécule neutre à pH acide, et d'une forme anion à pH alcalin. Nous nous sommes placés à deux pH différents : pH 5, où la ptérine est sous sa forme neutre, et pH 10, où elle se trouve ionisée (pK 7,86). Les résultats obtenus se trouvent réunis dans le tableau I.

Tableau I. — *Absorption.*

	pH 5.	pH 10.				
			Densités optiques (*).			
Composés.	λ_{max} (mμ).	λ_{max} (mμ).	d_{251}.	d_{263}.	d_{282}.	d_{358}.
Ptérine	233, 271, 340	251, (275) (**), 358	1	0,4	0,13	0,34
Acide PAB	270	263	0,51	0,75	0,49	0
(Ptérine + acide PAB) (1-1) calculé	–	–	1,51	1,15	0,62	0,34
(Ptérine + acide PAB) (1-1) expérimental	–	253, 358	1,50	1,14	0,60	0,34
Acide folique	(240) (**), 280, (300) (**), 350	255, 282, (300) (**), 363	0,92	0,87	0,92	0,34

(*) Les densités optiques sont rapportées pour une cellule de longueur 5 cm; les concentrations étaient de 10^{-5} M environ en chacun des composés.

(**) Épaulement.

Ce tableau conduit aux remarques suivantes :

— la bande de la ptérine, centrée sur 270 mμ, caractéristique de la forme neutre, disparaît à pH alcalin;

— le spectre de l'acide PAB évolue peu;

— le spectre du mélange en proportions équimolaires de ces deux composés résulte de la superposition simple des bandes des mêmes molécules isolées, prouvant ainsi l'additivité des densités optiques;

— le spectre de l'acide folique présente à pH croissant une diminution faible de la densité optique à 280 mμ en même temps que l'apparition d'une nouvelle bande à 255 mμ.

Nous avons tenté de comparer, dans les mêmes conditions de concentration (10^{-5} M) et de pH (pH 10), le spectre de l'acide folique à celui du mélange (1-1) de ses composants; on note un léger effet bathochrome (5 mμ); les densités optiques aux longueurs d'onde maximales (λ_{max}) de la ptérine (d_{251}, d_{358}), de l'acide PAB (d_{263}) et de l'acide folique (d_{282}), ne nous permettent pas de conclure à un effet hypochrome sur la bande de l'acide folique centrée à 255 mμ, en raison de la persistance de la bande centrée à 282 mμ, qui semble montrer que la ptérine se trouve encore en proportions notables sous sa forme neutre.

b. Fluorescence [Spectrofluorimètre « Aminco-Keirs »]. — La fluorescence très intense des dérivés de la ptérine est connue. La fluorescence de l'acide folique est comparativement faible (3 % environ de la précédente).

L'extinction de la fluorescence de la ptérine dans l'acide folique pourrait résulter d'une interaction avec le noyau conjugué de l'acide PAB. Nous avons soumis cette hypothèse à l'expérience en réalisant l'étude suivante : nous avons travaillé dans les conditions retenues pour l'étude en absorption et nous avons constaté ici également une évolution des spectres avec le pH.

Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II. — *Fluorescence.*

Composés.	λ (excitation) (mμ).	λ (émission) (mμ).	Intensité de l'émission (*).
Ptérine (pH 5)	235, 270, 355	445	100
Acide PAB (pH 5)	–	–	0
Ptérine (pH 10)	250, (270) (**), 365	450	100
Acide PAB (pH 10)	–	–	0
» folique (pH 5)	(240) (**), 280, 355	440	3
» folique (pH 10) ...	(240) (**), 275, 365	445	1

(*) Unité arbitraire.
(**) Épaulement.

Nous avons enregistré les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de la ptérine, de l'acide PAB, puis de mélanges en différentes proportions de ptérine et d'acide PAB, [(1-100), (1-500), (1-1000), (1-5000)]. Nous avons observé une extinction peu franche de la fluorescence de la forme neutre de la ptérine et remarqué la suppression totale des deux plus courtes longueurs d'onde d'excitation de la fluorescence de la ptérine, dès la mise en présence d'acide PAB, même en proportions faibles [de l'ordre de (1-10)].

4. DISCUSSION. — Le comportement en spectroscopie d'absorption et de fluorescence des fractions ptérine et acide PAB n'est pas aussi simple que celui de fractions telles que la flavine et l'adénine, qui constituent la flavine adénine dinucléotide (FAD), et qui permet de conclure catégoriquement à l'existence d'un complexe intramoléculaire (4).

On peut penser, que les conditions stériques imposées aux noyaux conjugués de l'acide folique, ne sont pas aussi favorables à leur interaction que celles que permet la chaîne ribityle de la FAD.

On remarque, d'autre part, que les calculs théoriques qui ont été effectués (en supposant une hyperconjugaison entre la ptérine et l'acide PAB) [5] ne font pas apparaître de façon évidente, comme c'est le cas dans la FAD, une complémentarité des charges portées par les deux noyaux; des liaisons du type hydrogène pourraient par contre jouer un rôle important.

Malgré ces réserves, on notera :

— en spectroscopie d'absorption, un effet bathochrome caractéristique de l'acide folique;

— en spectroscopie d'émission, l'extinction presque complète de la fluorescence de la ptérine dans l'acide folique.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) Ce travail a été exécuté dans le cadre de la Convention de recherche nº CR 66-236 de l'Institut national de la Santé et de la Recherche médicale.

(2) C. CAILLY, S. FLAVIAN et P. DOUZOU, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 272.

(3) W. PFLEIDERER, E. LIEDEK, R. LOHRMANN et M. RUKWIED, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2015.

(4) J. C. M. TSIBRIS, D. B. MC CORMICK et L. D. WRIGHT, *Biochemistry*, 4, 1965, p. 504.

(5) A. M. PERAULT et B. PULLMAN, *Biochem. biophys. Acta*, 44, 1960, p. 251.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la phase métastable obtenue par trempe de l'alliage zirconium-cuivre à 2,4 % pds de cuivre.* Note (*) de Mme **Annick Couterne** et M. **Georges Cizeron**, transmise par M. Georges Chaudron.

Par trempe énergique de l'alliage Zr-2,4 % pds Cu, il se forme une phase submicroscopique ω, de structure hexagonale et de paramètres : $a = 5,03$ Å — $c = 3,14$ Å. Cette phase se décompose par revenu isotherme ou anisotherme à température inférieure à 500°C, pour donner d'abord une solution solide α sursaturée en cuivre, puis la solution solide α d'équilibre et le composé Zr_2Cu.

Nous avons constaté expérimentalement que par trempe énergique de l'alliage Zr-2,4 % pds Cu, la décomposition normale de la phase β des hautes températures, en phases α et Zr_2Cu, n'était pas observée. L'objet de cette Note est de préciser la nature de la nouvelle phase formée et son évolution structurale, par revenu postérieur à la trempe.

Les impuretés de l'alliage étudié étaient les suivantes :

Impuretés.....	Al.	Cr.	Fe.	Hf.	Mg.	Sn.	Zn.	C.	Cl.	H_2.	N_2.	O_2.
Teneur en 10^{-6}.....	60	40	140	150	70	80	80	150	150	8	20	600

Les échantillons ont subi un recuit d'homogénéisation de 15 mn à 960°C sous argon purifié, puis ont été trempés directement à l'eau glacée (durée totale du refroidissement inférieure à 4 s.)

Après trempe, l'examen au microscope en lumière normale ne révèle que les contours polygonaux des gros grains (Ø ≃ 1 mn) qui constituaient la phase β à 960°C. En lumière polarisée, seules de faibles variations de teinte peuvent être notées au sein des pseudo-cristaux observés à 20°C, qui ne sont pas des grains α. Ces échantillons trempés ont été ensuite étudiés par méthode de Debye et Scherrer, à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un porte échantillon tournant. L'ensemble des raies enregistrées

TABLEAU I.

d (Å).	h, k, i, l.	d (Å).	h, k, i, l.
3,129.......	0 0 0 1	1,015.......	1 0 $\bar{1}$ 3
2,552.......	1 0 $\bar{1}$ 1	0,981.......	2 2 $\bar{4}$ 2
2,520.......	1 1 $\bar{2}$ 0	0,952.......	{ 3 2 $\bar{5}$ 1 ; 4 1 $\bar{5}$ 0 }
1,960.......	1 1 $\bar{2}$ 1		
1,793.......	2 0 $\bar{2}$ 1	0,912.......	4 1 $\bar{5}$ 1
1,567.......	0 0 0 2	0,883.......	2 1 $\bar{3}$ 3
1,453.......	{ 2 1 $\bar{3}$ 1 ; 3 0 $\bar{3}$ 0 }	0,839.......	{ 3 3 $\bar{6}$ 0 ; 5 0 $\bar{5}$ 1 }
1,328.......	1 1 $\bar{2}$ 2	0,812.......	{ 3 3 $\bar{6}$ 1 ; 4 1 $\bar{5}$ 2 }
1,262.......	2 2 $\bar{4}$ 0		
1,129.......	3 1 $\bar{4}$ 1	0,796.......	4 2 $\bar{6}$ 1
1,064.......	3 0 $\bar{3}$ 2		
1,028.......	4 0 $\bar{4}$ 1		

peut s'interpréter en supposant que la structure est monophasée et possède une maille hexagonale similaire à celle de la phase ω décrite par Silcock [1] ou Bagaryatskii [2] dans le cas des alliages Ti-Mo ou Ti-Cr, et qui se forme par cisaillement de β au cours de la trempe.

Le tableau I rassemble les distances d et les indices (h, k, i, l) de la phase ω que nous avons identifiée dans le cas de l'alliage Zr-2,4 % pds Cu. Ses paramètres, calculés par extrapolation, sont

$$a = 5,03_5 \pm 0,016 \text{ Å} \qquad c = 3,14_2 \pm 0,008 \text{ Å} \qquad \frac{c}{a} = 0,624 \pm 0,003,$$

ω n'étant pas une phase d'équilibre, évolue au cours d'un revenu. Par dilatométrie différentielle sous vide, on constate que l'alliage trempé subit

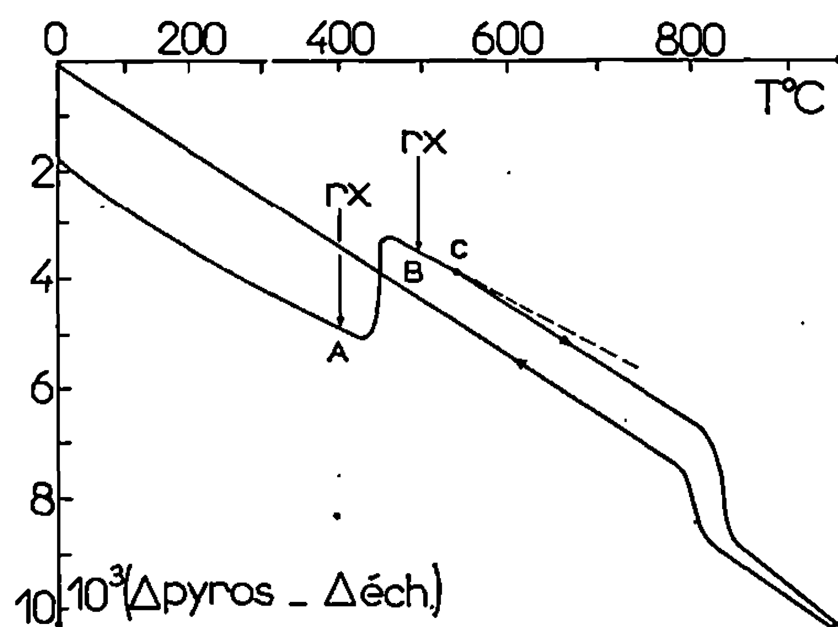


Fig. 1. — Mise en évidence par dilatométrie différentielle Chevenard de la transformation de la phase ω au cours d'un revenu anisotherme ($V_{chauffe} = 1,7°C.mn^{-1}$).

d'abord une expansion linéaire de + 0,34 % (418-455°C); la courbe obtenue présente ensuite un changement de pente à 550°C, puis une anomalie correspondant à une contraction de — 0,25 % (824-846°C). L'examen aux rayons X montre que ω est toujours présente à 400°C (point A, *fig.* 1), mais que seule existe une solution solide α à 500°C (point B, *fig.* 1); cette phase α a des paramètres différents de ceux de α d'équilibre, contenant 0,2 % pds Cu à 450°C. En conséquence, la première transformation observée entre 418 et 455°C correspond à la réaction :



$$\omega\,(2,4\ \%\ \text{Cu}) \rightarrow \alpha_{\text{sursaturée}}\,(2,4\ \%\ \text{Cu})$$

(expansion linéaire théorique associée à cette réaction : + 0,37 %).

La phase α sursaturée s'appauvrit ensuite en cuivre pour donner



$$\alpha_{\text{sursaturée}}\,(2,4\ \%\ \text{Cu}) \rightarrow \alpha_{\text{équilibre}}\,(0,2\ \%\ \text{Cu}) + Zr_2Cu.$$

Cette réaction implique une contraction théorique de — 0,39 %. L'expérience montre qu'elle ne s'effectue que progressivement, surtout à partir de 550°C (point C, *fig.* 1).

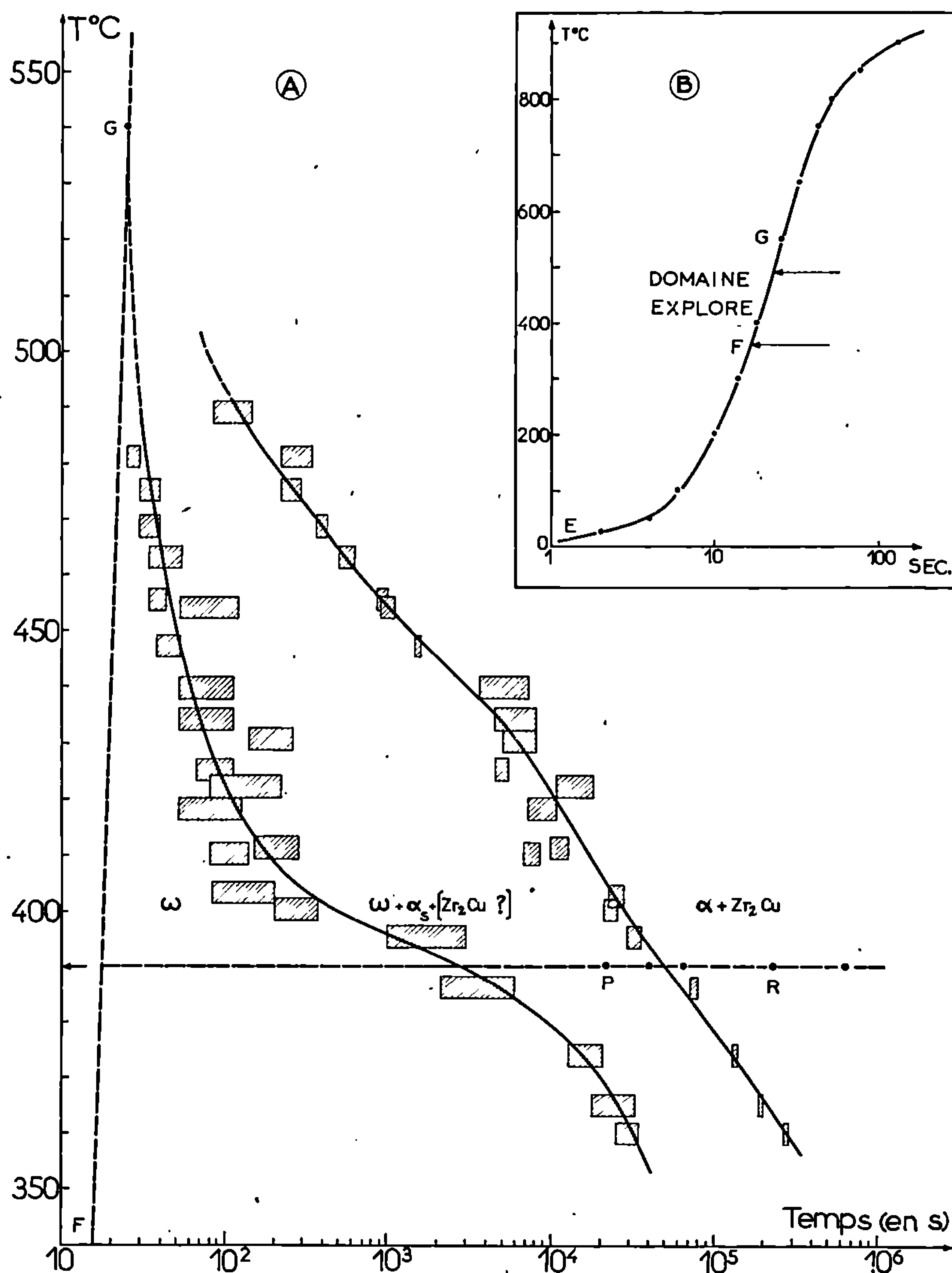


Fig. 2. — Courbes de transformation par revenu isotherme de l'alliage Zr-2,4 % pds Cu, préalablement trempé depuis 960°C.

La troisième anomalie dilatométrique (824-846°C) correspond à la transformation eutectoïde :



$$\alpha + Zr_2Cu \rightarrow \beta$$

qui est d'ailleurs réversible au refroidissement, dans les conditions opératoires.

L'évolution structurale de ω, au cours de revenus isothermes, a également été étudiée par dilatométrie isotherme : pour ce faire, l'alliage préalablement trempé a été porté rapidement (vitesse moyenne : 1200°C.mn^{-1}) à différentes températures successives comprises entre 300 et 500°C (avec

cette forte vitesse de chauffe, il y a hystérésis marquée de la température de transformation $\omega \rightarrow \alpha_{\text{sursaturée}}$). Les résultats trouvés sont représentés sur la figure 2 *a*; parallèlement, l'évolution structurale a été suivie par rayons X : au point P, par exemple, il y a coexistence des phases ω et α sursaturée, tandis qu'au point R on observe les raies d'une phase α bien moins sursaturée, et quelques raies de Zr_2Cu. Au microscope, les grains α formés sont très petits et *orientés*, tandis que Zr_2Cu n'est décelable en quantité notable qu'au-delà du terme de la transformation $\omega \rightarrow \alpha_{\text{sursaturée}}$.

En conclusion, à la faveur d'une trempe énergique, l'alliage Zr-2,4 % pds Cu est le siège d'une transformation par cisaillement $\beta \rightarrow \omega$. Par revenu de ω, il se forme d'abord, vraisemblablement aussi par cisaillement, une phase α sursaturée et orientée; cette phase évolue finalement vers le mélange biphasé d'équilibre $\alpha + Zr_2Cu$.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) J. M. Silcock, M. H. Davies et H. K. Hardy, *Symposium on the Mechanism of Phase Transformations in Metals*, London, Institute of Metals, 1955.

(2) Yu. A. Bagaryatskii, G. I. Rosova et T. W. Saganova, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 105, 1955, p. 1225.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'I.N.S.T.N., C.E.N. de Saclay*
et *Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris*,
60, *boulevard Saint-Michel, Paris*, 6e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par micrographie à basse température de la recristallisation de monocristaux d'aluminium prélevés le long d'un barreau purifié par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Robert Fromageau** et **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avons suivi, au moyen de la résistivité électrique, la recristallisation après déformation de monocristaux prélevés en différents points d'un lingot d'aluminium obtenu par fusion de zone. La diffraction des rayons X et les techniques micrographiques à basse température nous ont permis de préciser la cinétique de leur recristallisation.

Les cinq monocristaux étudiés ont été déformés par laminage à un taux de réduction de 97 % à la température de l'azote liquide. Nous avons ensuite mesuré les paramètres caractéristiques de leur recristallisation :

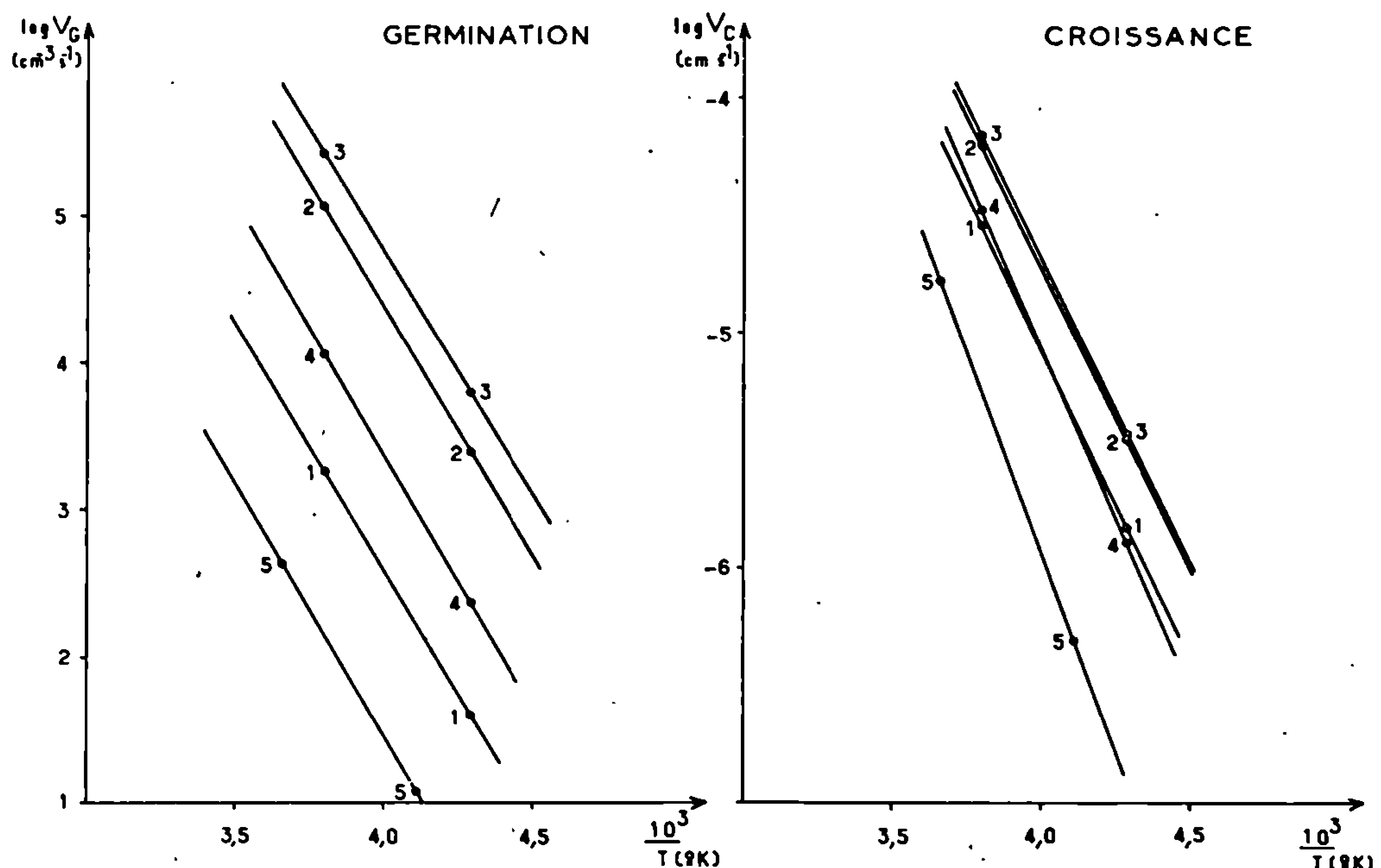


Fig. 1. — Variation des vitesses de germination et de croissance des cristaux en fonction de la température.

la température d'apparition des premiers microcristallites visibles par diffraction des rayons X après des recuits isochrones de 20 h effectués à des températures croissant de 5 en 5° (θ_G), les vitesses de germination et de croissance des cristaux (V_G et V_C), les énergies d'activation correspondantes (ΔH_G et ΔH_C) et les temps d'incubation relatifs à la germination (τ) déjà définis (2).

Les variations de V_G et de V_C en fonction de la position de l'échantillon sur le barreau sont représentées sur la figure 1, celle du temps d'incubation τ, sur la figure 2. La figure 3 permet de comparer les valeurs de V_G, V_C, τ, ΔH_G, ΔH_C et θ_G suivant la distance du prélèvement à la tête du lingot. Les valeurs de V_G, V_C et τ se rapportent à une température de recuit de — 25°C. Nous avons rappelé la courbe de variation du rapport

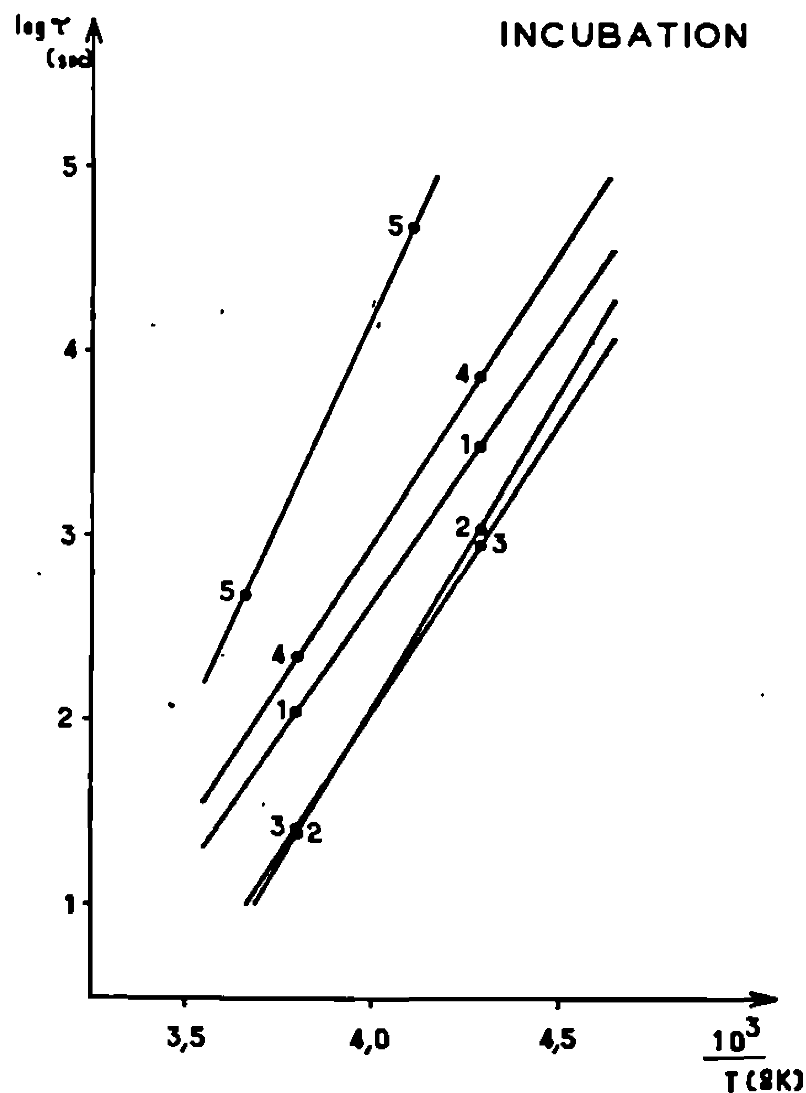


Fig. 2. — Variation du temps d'incubation relatif à la germination des cristaux en fonction de la température.

de la résistivité électrique correspondant : R_{H_2}/R_{amb}. On peut constater, d'après ces trois figures, que les échantillons 2 et 3 se comportent d'une façon équivalente, aux erreurs de mesures près. Par contre, l'échantillon 4 qui possède pourtant la même valeur du rapport de résistivité électrique avant déformation, montre une différence très significative pour l'ensemble des paramètres envisagés. Il en est de même si l'on compare les échantillons 1 et 5. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'étude de la restauration de la résistivité électrique au cours de recuits isothermes à — 40°C [1].

Nous pouvons confirmer que les vitesses de germination sont beaucoup plus influencées que les vitesses de croissance des grains par la présence de très faibles quantités d'impuretés dans le métal. En effet, nous voyons qu'une différence de concentration en impuretés directes de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6}$ entre les échantillons 2 et 5 diminue la vitesse de germination d'un facteur 1000 alors qu'on a seulement un facteur 10 pour la croissance. Les impuretés inverses semblent avoir une influence plus grande encore,

quelques dixièmes de partie par million de différence entre les échantillons 1 et 2 font varier la vitesse de germination d'un facteur d'ordre 100. En ce qui concerne les énergies d'activation ΔH_G et ΔH_C, on constate que si ΔH_C est très sensible à la présence d'impuretés, augmentant de 12 000 à 15 500 cal. at-g^{-1} entre les échantillons 2 et 5, ΔH_G ne varie pas de la tête à la queue du barreau. Les courbes relatives à la variation du temps

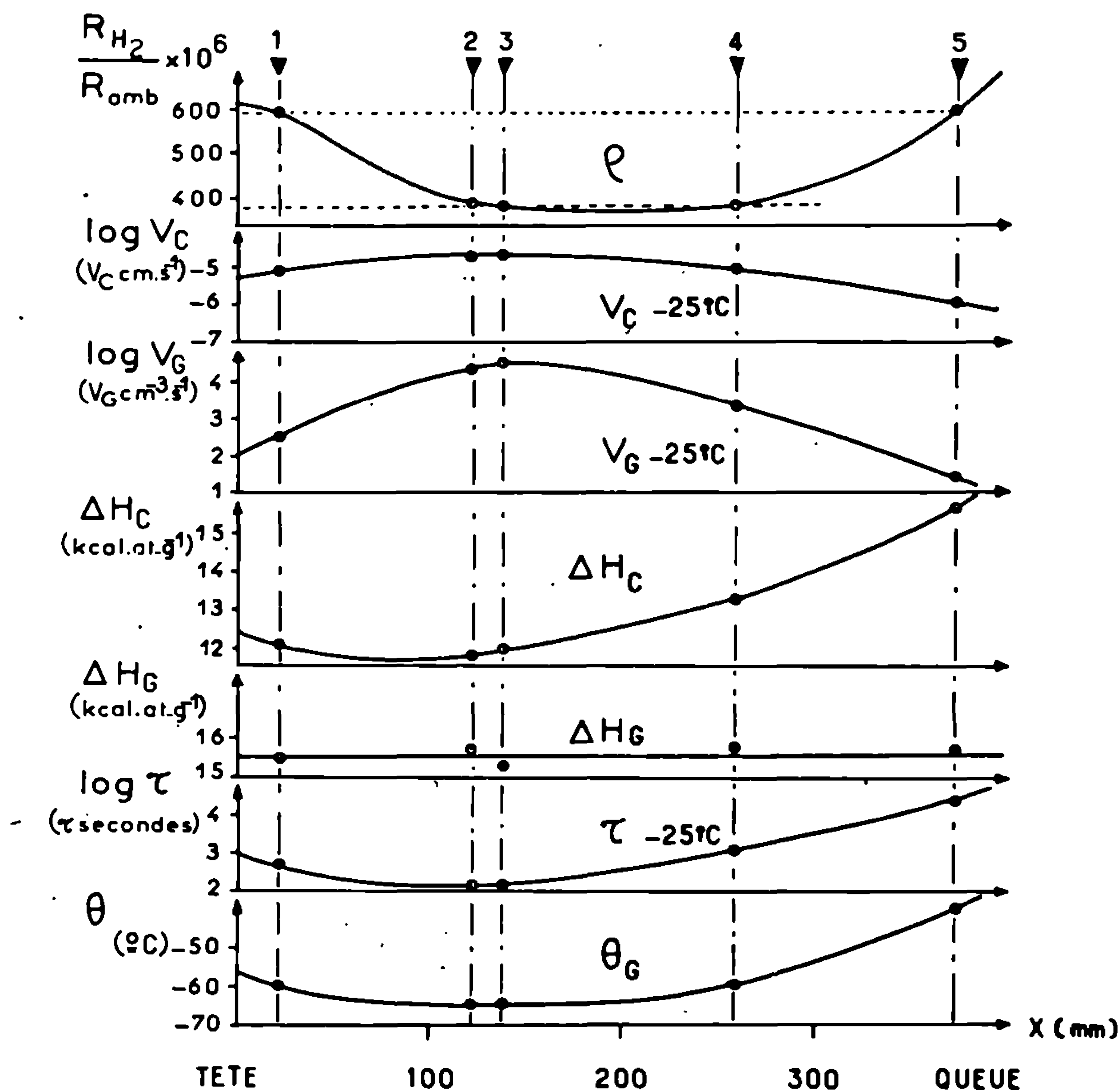


Fig. 3. — Variation des paramètres caractéristiques de la recristallisation des cinq monocristaux suivant leur position le long du barreau de fusion de zone.

d'incubation de la germination et à la température d'apparition des premiers microcristallites visibles par diffraction des rayons X présentent des aspects voisins.

Ces résultats, associés à ceux de la Note précédente ([1]), montrent que des variations de la teneur en impuretés de l'ordre du dixième et même du centième de partie par million ont encore une action très nette sur la recristallisation. Cette influence est particulièrement mise en évidence par l'étude de la restauration de la résistivité électrique et de la vitesse de germination. L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant. Le rôle

des impuretés inverses qui sont toutes, dans le cas de l'aluminium, des éléments de transition, semble être beaucoup plus important que celui des impuretés directes.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) R. FROMAGEAU et G. REVEL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 70.

(2) R. FROMAGEAU et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 895.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Évolution des propriétés mécaniques au cours de la restauration et de la recristallisation d'un acier extra-doux.* Note (*) de

Mlle **Rose-Marie Couzinet**, MM. **Jean-Pierre Villain** et **Raymond Jacquesson**, présentée par M. Georges Chaudron.

La restauration est accompagnée d'un blocage des dislocations par les atomes interstitiels qui modifie nettement les variations des propriétés mécaniques. La taille des grains recristallisés a une grande influence sur l'évolution de la courbe de traction; lorsqu'ils sont très gros on observe, au début de la recristallisation, une disparition complète du palier et une diminution brutale de l'allongement à la rupture.

Le métal a des teneurs en carbone et en azote voisines de 0,025 et 0,003 %. Les éprouvettes ont une partie utile de section $4 \times 0{,}3\ \text{mm}^2$. Elles subissent un recuit préalable à 950°C; les grains obtenus ont un diamètre moyen de 35 μ et les caractéristiques mécaniques correspondantes sont affectées de l'indice o. Le métal est ensuite écroui par traction,

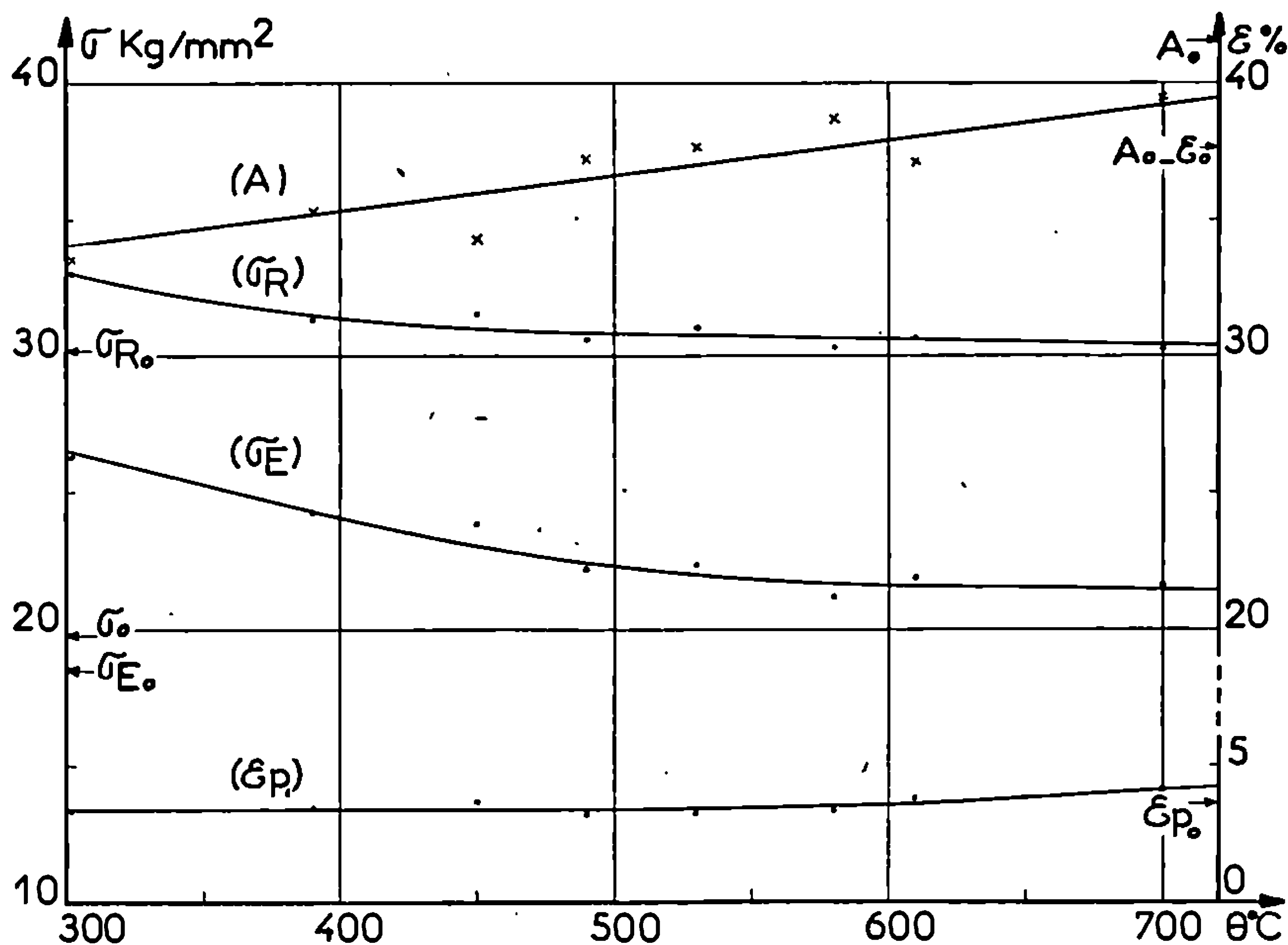


Fig. 1. — Évolution des propriétés mécaniques après un écrouissage de 4 %.

puis maintenu 15 mn à la température de recuit choisie et refroidi lentement. On considère trois taux d'écrouissage : 4, 12 et 28 %; la température de recuit varie entre 300 et 700°C. On utilise les notations usuelles : σ_E, σ_R, ε_p et A; de plus on désigne par σ_0 la contrainte nécessaire pour produire l'écrouissage initial ε_0.

Lorsque l'écrouissage est égal à 4 % la recristallisation n'apparaît qu'après un maintien de plusieurs heures à 700°C, aussi les recuits considérés provoquent seulement une restauration de la structure du métal. A mesure que la température de recuit augmente la restauration devient plus complète et l'on observe sur la figure 1 l'évolution habituelle des caractéristiques de traction : diminution de σ_E et de σ_R, augmentation de A. On remarque toutefois les anomalies suivantes : σ_E et σ_R sont res-

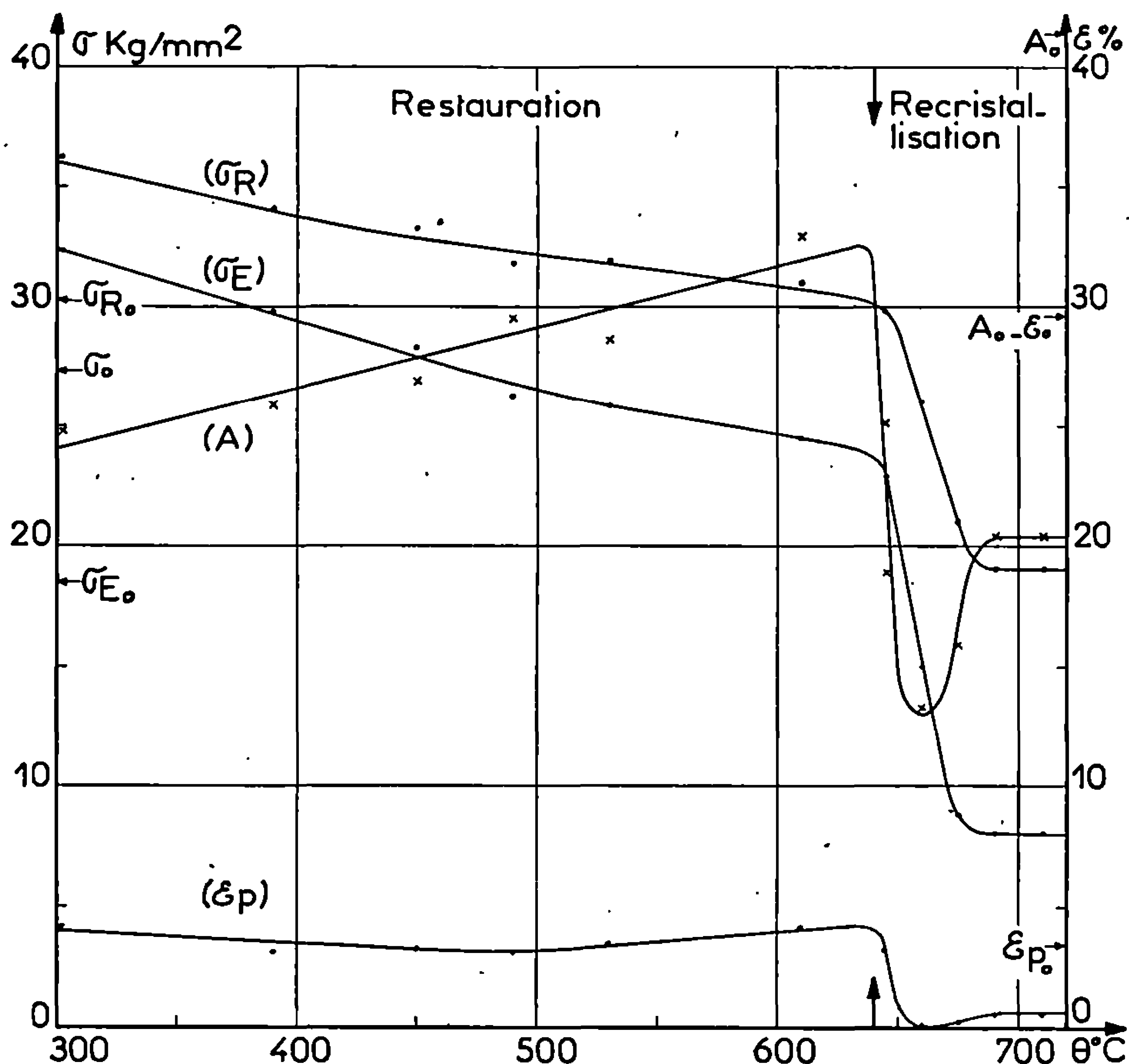


Fig. 2. — Évolution des propriétés mécaniques après un écrouissage de 12 %.

pectivement supérieures à la limite élastique σ_0 et à la charge à la rupture σ_{R_0} du métal écroui; de même A reste longtemps inférieur à $(A_0 - \varepsilon_0)$. Ces particularités mettent en évidence l'influence très importante des atomes interstitiels, principalement des atomes de carbone, sur les variations des propriétés mécaniques au cours de la restauration. Lorsque la température de recuit est inférieure à 550°C le blocage des dislocations s'effectue par un mécanisme analogue à celui qui intervient dans le vieillissement après écrouissage. Quand le métal est porté à température plus élevée on sait [1] qu'une quantité notable de carbone est mise en solution. Au cours du refroidissement le carbone précipite et les examens au microscope électronique montrent qu'il se forme de petits

précipités le long des dislocations; celles-ci sont fortement ancrées, aussi, malgré un perfectionnement très important de la structure, la limite élastique reste supérieure à celle du métal écroui.

Après un écrouissage de 12 % la recristallisation débute à 640°C; la proportion des régions recristallisées augmente ensuite avec la température de recuit. Les grains formés ont en général un diamètre compris entre 150 et 200 μ. Dans le domaine correspondant à la restauration

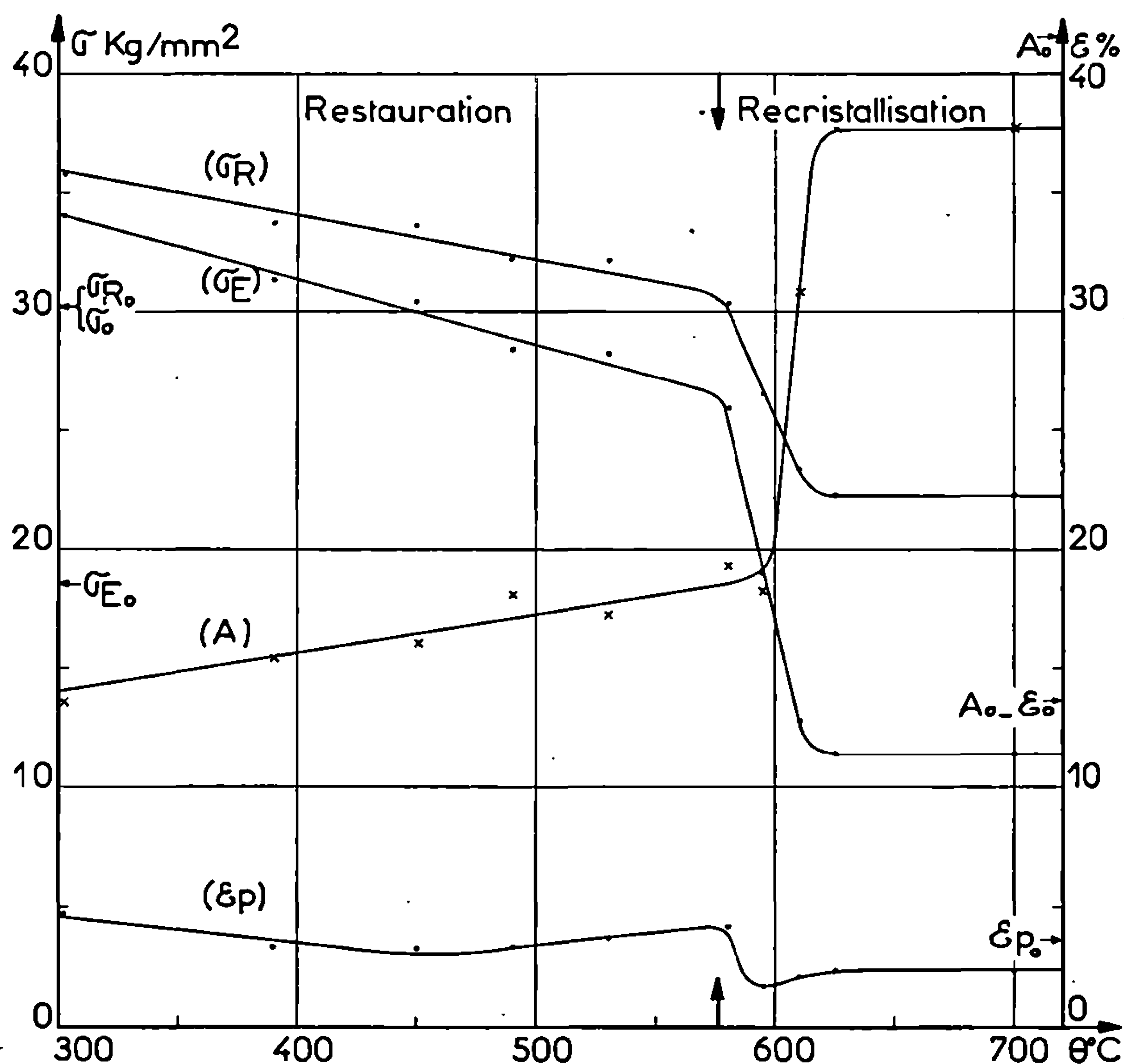


Fig. 3. — Évolution des propriétés mécaniques après un écrouissage de 28 %.

la figure 2 montre que la ségrégation des atomes interstitiels autour des dislocations modifie nettement les propriétés mécaniques. La recristallisation entraîne une diminution normale de σ_E et de σ_R, mais les autres caractéristiques varient de manière très particulière. La formation des premières zones recristallisées provoque une chute de A et de ε_p; l'allongement devient très faible et le palier disparaît complètement. On observe ensuite, lorsque la recristallisation se généralise, une augmentation de A et la réapparition d'un palier. Ces variations ayant été obtenues avec des éprouvettes assez minces, nous avons effectué des essais comparatifs avec des éprouvettes massives; les résultats sont analogues, toutefois quand la recristallisation se généralise l'augmentation de A est nettement plus importante.

Lorsque l'écrouissage est égal à 28 % le diamètre des grains recristallisés ne dépasse pas 70 μ; les premiers îlots apparaissent dès que la température de recuit atteint 575°C. Au cours de la restauration les variations des propriétés mécaniques définies par la figure 3 sont comparables à celles observées dans les deux cas précédents; cependant la structure commence à se perfectionner à plus basse température et l'influence du blocage des dislocations prédomine plus rarement. La recristallisation provoque une évolution normale de toutes les caractéristiques; en particulier on observe une augmentation rapide de A et le palier subsiste toujours nettement.

Les résultats précédents mettent en évidence l'influence considérable de la taille des grains recristallisés et par suite de l'écrouissage initial sur l'évolution du palier et de l'allongement à la rupture lors de l'apparition de la recristallisation. Lorsque les grains recristallisés ont un diamètre inférieur à environ 80 μ ils forment de petits îlots finement dispersés et étroitement solidaires de la matrice restaurée; aussi la déformation se répartit toujours de manière assez homogène entre les grains restaurés et recristallisés. Les bandes de Lüders peuvent se propager à peu près normalement et la courbe de traction conserve un palier bien marqué; d'autre part l'apparition des îlots recristallisés plus ductiles se traduit réellement par une augmentation de l'allongement global du métal. Par contre, quand les grains formés au début de la recristallisation sont très gros, les régions recristallisées ont rapidement de grandes dimensions, mais sont peu nombreuses; aussi la structure et les propriétés mécaniques macroscopiques des échantillons ne sont plus uniformes. La déformation a alors tendance à se concentrer dans les zones les plus recristallisées et devient très hétérogène. La propagation des bandes de Lüders est impossible et le palier disparaît complètement; d'autre part la déformation des régions recristallisées augmentant bien plus vite que l'allongement moyen des éprouvettes la rupture se produit prématurément. Lorsque la recristallisation se généralise on obtient progressivement une structure uniforme et la déformation redevient homogène, aussi le palier réapparaît et l'allongement augmente; le métal retrouve des propriétés mécaniques normales.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) J.-P. Villain, *Thèse Se. phys.*, Poitiers, 1963.

(Laboratoire de Métallurgie physique, Faculté des Sciences, Rouie de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de la sulfuration du titane pulvérulent par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Serge Toesca, Jean-Claude Colson** et **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

L'action du sulfure d'hydrogène sous faible pression sur le titane pulvérulent conduit à partir de 600°C à la formation du sulfure $TiS_{0,89}$. La marche de la réaction s'interprète en supposant que la diffusion ionique à travers la couche protectrice est seule régulatrice ce qui conduit à la loi parabolique transformée en symétrie sphérique. La vitesse de la réaction est reliée à la pression de sulfure d'hydrogène par la relation $V_x = 1/2 \log P_{H_2S}$.

Les travaux récents de G. N. Doubrovskaïa et V. K. Oganesian [1] relatifs aux phases sulfurées du titane ont été effectués sur des sulfures obtenus par action directe du sulfure d'hydrogène sur le métal pulvérulent, dans le domaine de température 600-1200°C. Ces auteurs ont montré que les sulfures obtenus sont nombreus, leur composition variant entre $TiS_{0,15}$ et $TiS_{1,62}$.

La plupart des travaux antérieurs à ceux de ces auteurs ont porté sur des sulfures formés gar synthèse directe des éléments mélangés en proportion stœchiométrique [[2] à [5]] et ont été effectués en envisageant uniquement l'aspect structural et cristallochimique. L'étude cinétique ne paraît pas avoir été abordée, dans le cas de poudre, avant les recherches que nous avons entreprises.

Les techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre sont les méthodes que nous utilisons habituellement (thermogravimétrie, surface B.E.T., diffraction X, microscopie électronique et électronique à balayage) [6].

La poudre de titane étudiée d'origine « Fluka » (pureté : 98,5 %) est constituée par des grains de forme sphérique (*fig.* 1) et de taille voisine, le diamètre moyen des particules étant de 15 μ. La surface spécifique de cet échantillon est de 0,9 $m^2.g^{-1}$.

La réaction de sulfuration débute vers 400°C sous une pression de 38 torr de sulfure d'hydrogène, mais la vitesse de réaction ne devient appréciable que pour les températures supérieures à 590°C.

Dans ces conditions, d'après nos résultats expérimentaux il se forme $TiS_{0,80}$ et la composition de la phase sulfurée reste invariante dans les domaines de pression et de température indiqués. Nous obtenons donc un sulfure voisin de TiS_{1-x} non stœchiométrique par défaut de soufre. Sa surface spécifique B.E.T. est de 0,8 $m^2.g^{-1}$.

Les courbes $\alpha = f(t)$ d'avancement de la réaction en fonction du temps (*fig.* 3) présentent une allure parabolique analogue à celle observée dans le cas du nickel, du cobalt et du fer [[6], [7]]; la vitesse de réaction varie en fonction de la température suivant la loi classique d'Arrhenius L'énergie d'activation est trouvée expérimentalement constante à tous

les degrés d'avancement ($E = 40 \pm 2$ kcal), ce qui est en faveur d'un processus régulateur unique réglant la vitesse globale de la transformation.

La vitesse de réaction varie en fonction de la pression de sulfure d'hydrogène et l'on peut traduire cette variation par une relation du même type que celle de M. I. Temkin ([4]), $V_{\mu_1} = (1/2) \log P$.

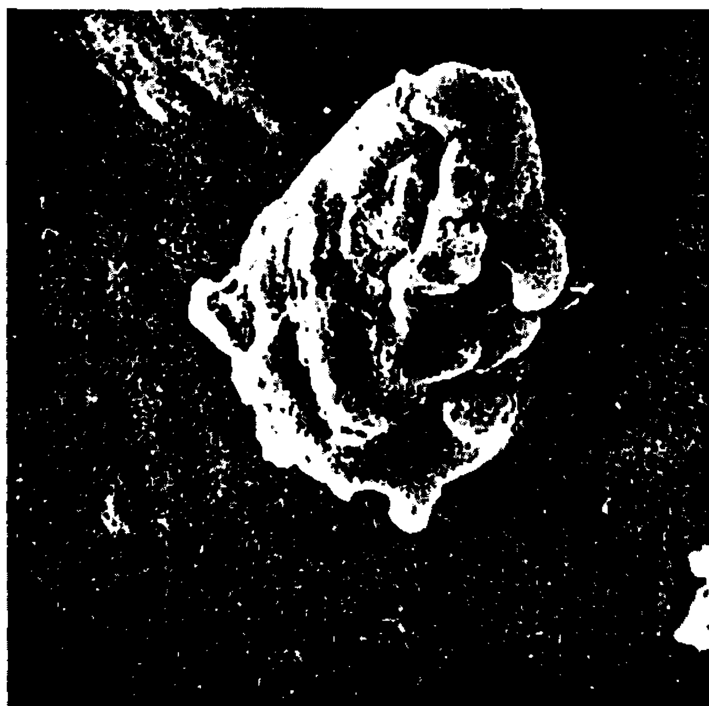


Fig. 1. — Grain de titane. (G × 2 000.)

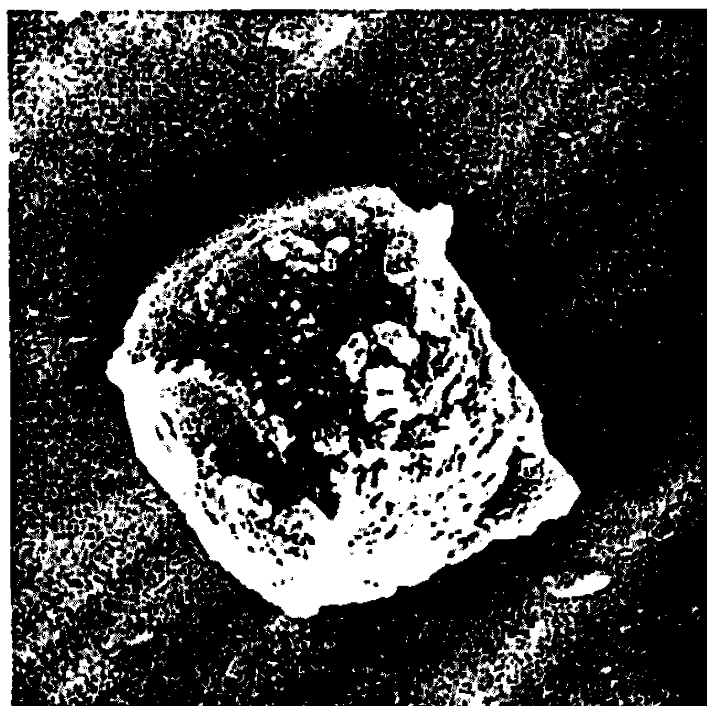


Fig. 2. — Grain de sulfure de titane. (G × 2 000.)

Les résultats sont en tout point ceux qu'on pouvait attendre pour une réaction qui correspond à la formation d'une couche protectrice de sulfure ($\Delta = 1,82$) et dans ces conditions, si l'on admet qu'il y a équilibre aux interfaces, la théorie de C. Wagner ([5]) établie dans le cas de l'oxydation des métaux s'applique immédiatement ([6]). Il est alors possible d'exprimer la marche de la réaction pour des grains sphériques par l'expres-

sion donnée par G. Valensi ([10]) (*fig.* 3) :

$$F_{(\alpha)} = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - \frac{1}{\Delta - 1}[1 + (\Delta - 1)\alpha]^{\frac{2}{3}} - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2k_D M_t}{\nu \rho r_0^2},$$

où α est le degré d'avancement de la réaction, M la masse atomique du métal, ρ sa masse volumique, r_0 le rayon initial des grains, ν le nombre d'équivalents mis en jeu et k_D la constante de diffusion.

L'étude morphologique des grains de sulfure confirme d'ailleurs cette hypothèse; les grains de TiS_{1-x} sont en effet compacts et conservent leur forme initiale comme le montre la figure 2.

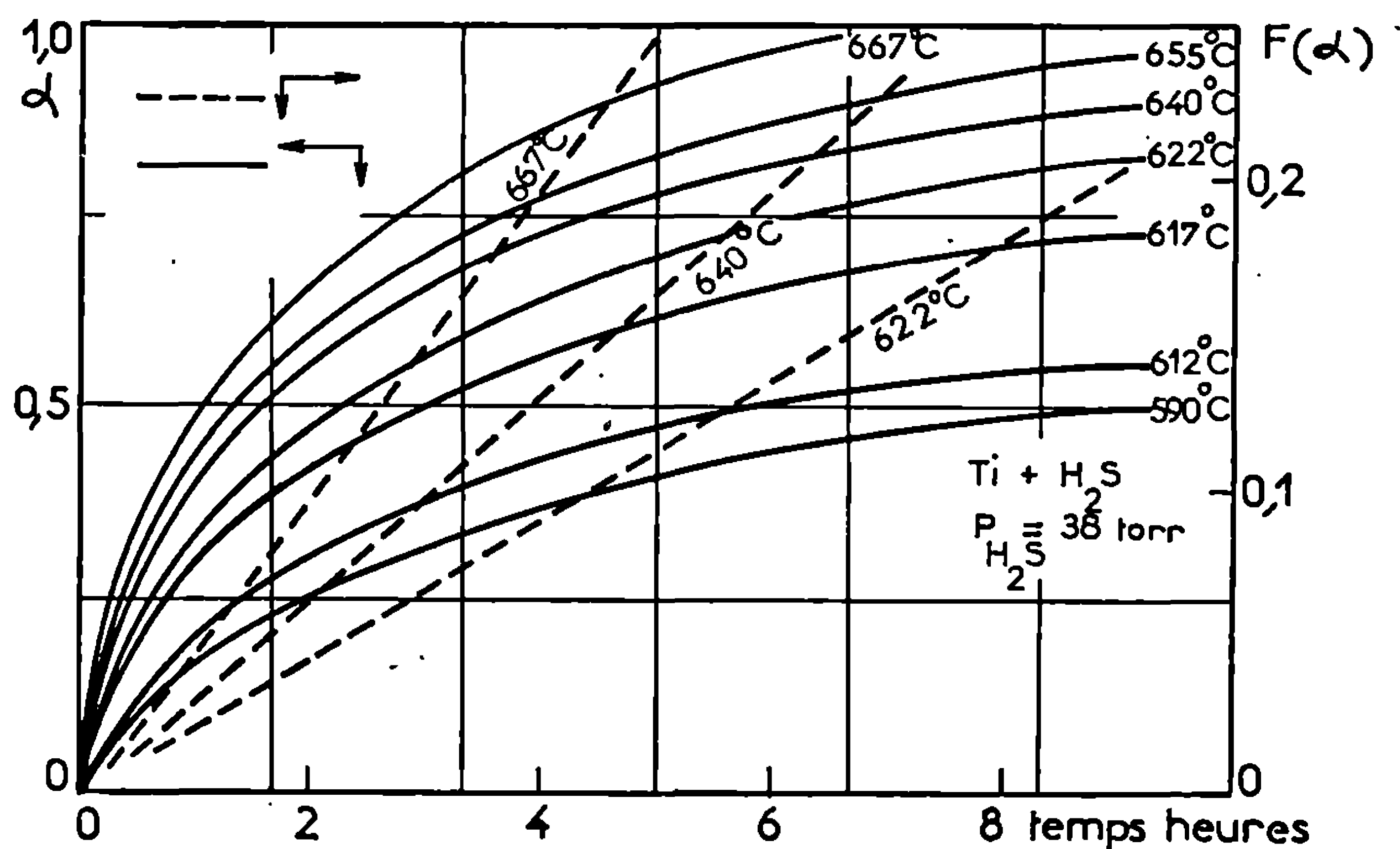


Fig. 3.

La loi de pression obtenue indique d'autre part que dans un certain domaine de pression la vitesse de diffusion des ions est déterminée par la quantité de soufre prise en charge par le sulfure.

La concentration des ions soufre adsorbés détermine en effet le potentiel chimique du soufre à l'intérieur du sulfure et nous savons que lorsque le processus régulateur est uniquement la diffusion, la vitesse du phénomène est liée au gradient de potentiel chimique existant entre l'interface externe et interne.

La variation de surface spécifique entre le titane de départ et son sulfure n'est pas celle qu'on pourrait attendre dans le cas d'une transformation qui s'accompagne d'une expansion de 1,82, mais cette anomalie doit provenir d'une porosité non négligeable du métal de départ qui n'existe plus sur le sulfure. Pour ce dernier en effet, la taille des particules déterminée à partir de la surface B.E.T. correspond à celle observée par microscopie électronique alors qu'il n'en est pas de même pour le tiane.

Nous avons étendu notre étude aux autres métaux du groupe IV A dans les mêmes conditions de pression de sulfure d'hydrogène.

Pour le zirconium, la réaction débute à 300°C sous 20 torr de pression et conduit au sulfure Zr_3S_4-phase qu'on identifie parfaitement par radiocristallographie aux rayons X.

Pour le hafnium, la sulfuration s'amorce à 370°C et il se forme HfS. Quant au thorium, il se transforme en ThS_2 dès 240°C.

Nous nous attachons actuellement à déterminer la nature des processus régulateurs de la vitesse de sulfuration pour chacun de ces métaux.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) G. N. Doubrovskaïa et V. K. Oganesian, *Izvest Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 17, 1964, p. 4.
(2) M. Picon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1934, p. 919.
(3) W. Biltz, P. Ehrlich et K. Meisel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 234, 1937, p. 97.
(4) G. Hägg et N. Schönberg, *Arkiv. Kemi*, 7, 1959, p. 371.
(5) Y. Jeannin, *Thèse*, Paris, 1962.
(6) J.-C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(7) J.-C. Colson, C. Mathiron et P. Barret, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1274.
(8) M. I. Temkin, *Zh. Fiz. Khim.*, 15, 1941, p. 296.
(9) C. Wagner, *J. Phys. Chem.*, B, 21, 1933, p. 25.
(10) G. Valensi, dans J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1, 1962, chap. X.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du polyséléniure de cérium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marcon** et **Roger Pascard**, présentée par M. Francis Perrin.

$CeSe_2$, choisi comme type des polysulfures et polyséléniures des terres rares cériques et du plutonium, possède une structure monoclinique qui est, en fait, une surstructure du type Fe_2As. On montre la présence de polyions $(Se\text{-}Se)^{=}$ et la formule de $CeSe_2$ doit s'écrire $Ce_2^{3+}Se_2^{=}(Se\text{-}Se)^{=}$.

Les polysulfures MS_2 et les polyséléniures MSe_2 des métaux de terres rares cériques forment une série isotypique ([1]). Les dérivés analogues du plutonium PuS_2 et $PuSe_2$ appartiennent également à cette série et nous avons montré ([2]) que la structure de tous ces composés dérivait du type Fe_2As. La maille simple quadratique correspondante n'est obtenue que pour les composés largement déficitaires en soufre et en sélénium [*cf.* structure de PuS_{2-x} ([2])]. Les composés saturés présentent une maille multiple se traduisant sur les spectres de poudre par l'apparition de nombreuses raies de surstructure. Le diséléniure de cérium $CeSe_2$ a été choisi comme prototype de la série pour l'étude de la structure par diffraction des rayons X. Il est, en effet, possible de le fondre en ampoule de silice scellée ($T_f \simeq 1150°C$), en présence d'un excès de sélénium pour éviter la décomposition, sans rupture de l'ampoule ($p \simeq 50$ atm).

Les clichés ont été pris à la chambre de Weissenberg sur un fragment de monocristal extrait de la masse fondue (dimensions $0{,}08 \times 0{,}10 \times 0{,}15$ mm). Le rayonnement utilisé était MoK_α. La maille obtenue a les paramètres suivants :

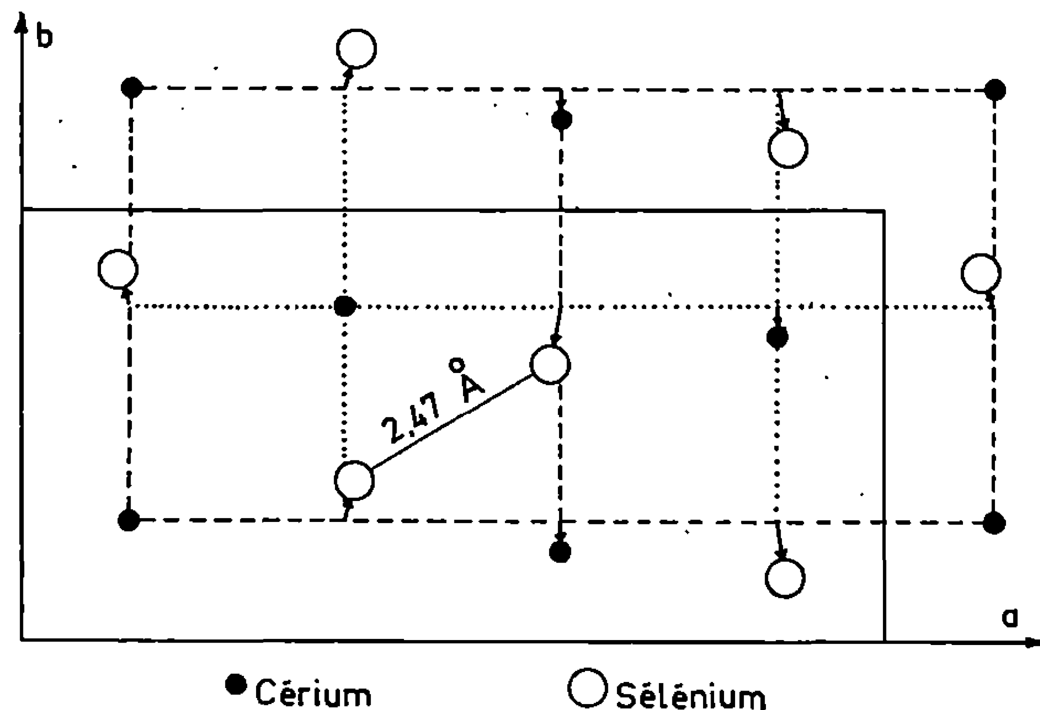
$$a = 8{,}420 \pm 5.10^{-3}\,\text{Å},$$
$$b = 4{,}210 \pm 5.10^{-3}\,\text{Å},$$
$$c = 8{,}482 \pm 5.10^{-3}\,\text{Å},$$
$$\beta = 90°.$$

Notons qu'on a :

$$a \text{ strictement égal à } 2b, \qquad c \neq a \qquad \text{et} \qquad \beta = 90°.$$

L'examen visuel des clichés montre que, pour de nombreux couples de taches *hkl* et $\bar{h}kl$, les intensités sont légèrement différentes, l'écart excédant toutefois l'erreur expérimentale. La symétrie est donc monoclinique. L'ensemble de ces coïncidences ($c \neq a$, $a = 2\,b$, $\beta = 90°$) explique que les cristaux de ce type aient pu être décrits comme quadratiques ([2]) ou même cubiques ([1]). Seul un des axes est doublé par rapport à la petite maille du type Fe_2As.

Les strates *h0l*, *h1l*, *h2l* et *hk0*, ont été enregistrées. Les extinctions systématiques, *h* impair dans *h0l* et *k* impair sur 0*k*0, imposent le groupe spatial $P_2 1/a$. La maille contient quatre unités $CeSe_2$. La structure a été résolue en se basant sur la sous-structure type Fe_2As connue [*cf.* PuS_{2-x} (²)], le sens du déplacement de certains atomes étant fourni immédiatement par l'étude des projections de Patterson *u*0*w* et *uv*0. L'affinement de la structure a été effectuée par moindres carrés en utilisant le programme N. R. C. 10. Le facteur de confiance final, en prenant



Projection de $CeSe_2$ le long de l'axe *c*.
A tout atome de cérium, correspond un atome de sélénium de *x* et *y* voisin, non représenté.

pour chaque type d'atome un coefficient d'agitation thermique isotrope, est de 0,14. Les paramètres atomiques correspondants sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B.
Ce (4 *e*).........	0,126	—0,280	—0,224	0,01
Se^- (4 *e*).........	0,118	0,173	0,501	0,3
$Se^=$ (4 *e*).........	0,125	—0,258	0,134	0,2

Les positions équivalentes (4 *e*) étant :

$$x, y, z;\quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z;\quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}.$$

La structure vue le long de *c* est représentée sur la figure 1. La maille simple Fe_2As est représentée en trait pointillé et les déplacements des atomes, par rapport à leurs positions « idéales », sont figurés par des flèches.

L'ensemble des plus courtes distances interatomiques est donné ci-après :

Ce-4 Ce : 4,21 Å;

Ce-5 $Se^=$: 2,96, 3,02, 3,04, 3,15 et 3,19 Å;

Ce-4 Se^- : 3,02; 3,14, 3,19 et 3,29 Å;

Se^--4 Se^- : 2,47, 3,06, 3,06 et 3,40 Å.

Le polyèdre de coordinence 9 du cérium au sélénium est assez distordu par rapport à ce qu'il serait dans le type idéal Fe_2As, mais les distances moyennes Ce-Se restent voisines des distances Ce^{3+}-Se relevées dans Ce_2Se_3 (γ) cubique : 3,02 et 3,18 Å [ces distances sont calculées en prenant les mêmes positions que pour La_2Se_3 et La_2Te_3 ([3])]. La distribution des ions Se^-, directement visible sur la figure 1, fait apparaître une liaison courte de 2,47 Å, caractéristique d'une liaison de covalence (*cf.* $CoSe_2$ et $NiSe_2$ où les distances Se-Se valent respectivement 2,43 et 2,40 Å). Il est alors légitime de considérer que la structure contient des polyions $(Se\text{-}Se)^=$ et la formule de polyséléniure doit s'écrire $Ce_2^{3+}Se_2(Se\text{-}Se)^=$, en accord d'ailleurs avec les propriétés chimiques [([1]), ([2])]. C'est l'existence de ces polyions $S_2^=$ et $Se_2^=$ qui imposent aux disulfures et diséléniures des métaux des terres rares de cristalliser dans une maille multiple du type Fe_2As. La maille simple Fe_2As impliquerait, en effet, un réseau bidimensionnel d'atomes de soufre ou de sélénium équidistants, la longueur de liaison égale à $b\sqrt{2}/2$ étant intermédiaire entre une liaison covalente et une simple distance de contact. C'est la structure qu'on observe dans le cas du ditellurure de lanthane $LaTe_2$ et la distance Te-Te égale à 3,19 Å est supposée de nature métallo-covalente par les auteurs ([4]). Il est clair qu'un tel type de liaison est hautement improbable dans le cas du sélénium et *a fortiori* du soufre. Les structures type Fe_2As, qu'on observe parfois dans ces derniers cas, sont des structures désordonnées, le désordre étant alors favorisé par un déficit important en soufre ou en sélénium.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1917.
([2]) J.-P. Marcon et R. Pascard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2551.
([3]) W. L. Cox, H. Steinfink et W. F. Bradley, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 318.
([4]) R. Wang, H. Steinfink et W. F. Bradley, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 142.

(*Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses*, B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le pentaborate dibasique de thallium (I) pentahydraté.* Note (*) de M. Marcel Touboul, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude du système eau-oxyde de thallium-anhydride borique à différentes températures met en évidence un nouveau composé : $5 B_2O_3 . 2 Tl_2O . 5 H_2O$. Le domaine d'existence de ce sel a pu être délimité jusqu'à 100°C. Son diagramme de poudre est donné.

Le type de composé $5B_2O_3.2M_2O.xH_2O$ (avec M métal monovalent) n'est pas nouveau. Auger [1] a préparé en 1925 les sels correspondants de sodium et de potassium à $5H_2O$ et récemment Muessig et Allen [2] ont montré l'existence dans la nature d'un minéral, l'ezcurrite : $5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$. Carpéni [3] en 1955 a mis en évidence la participation du sel de potassium aux équilibres liquide-solide du système H_2O-K_2O-B_2O_3. Depuis, plusieurs composés de ce type ont été identifiés dans les systèmes ternaires eau-oxyde métallique monovalent-anhydride borique; ce sont les pentaborates dibasiques de rubidium à $6H_2O$ [4], de césium à $7H_2O$ [5], de sodium à 7 et $5H_2O$ [6], d'argent à $5H_2O$ [7].

Une première investigation du système H_2O-Tl_2O-B_2O_3 par l'établissement de l'isotherme 30°C [8] n'avait pas montré un tel composé pour le thallium. On pouvait donc espérer le faire apparaître en étudiant ce ternaire à des températures plus élevées.

Les mesures ont été réalisées dans des « jaquettes » thermostatiques aménagées pour permettre une agitation magnétique. L'identification de la phase solide en équilibre avec les solutions a été effectuée par examen radiocristallographique. En effet, l'application de la méthode des « restes » est peu précise dans ce cas : les points représentatifs des borates de thallium, de poids moléculaires très élevés, sont très distants des courbes de solubilités ce qui rend une extrapolation graphique très imprécise.

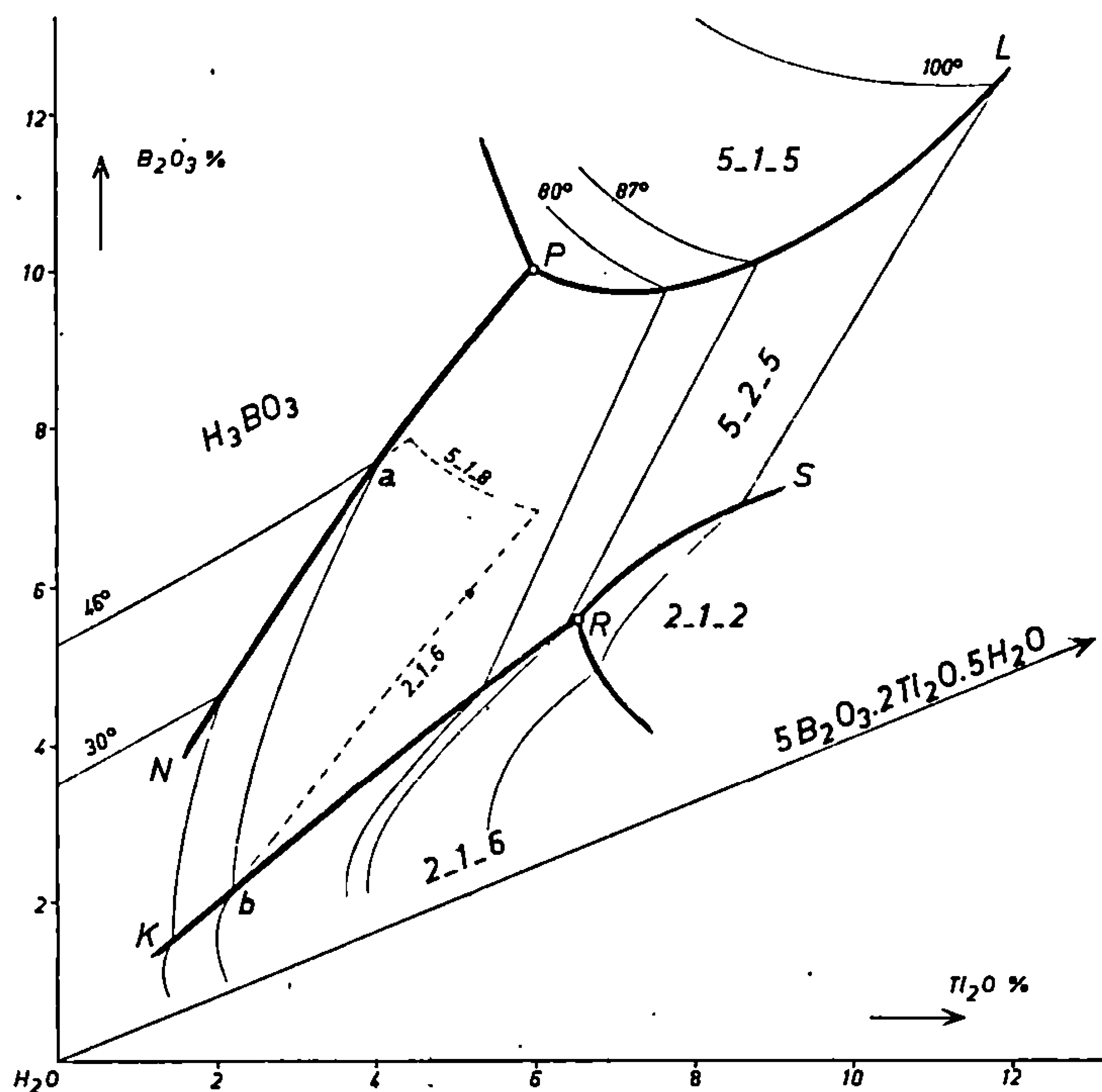
A 46°C une nouvelle branche de courbe de solubilité apparaît (*ab* sur la figure); elle remplace la branche du pentaborate octohydraté et tronque les branches de l'acide borique et du diborate hexahydraté. L'examen radiocristallographique de la phase solide en équilibre avec les solutions montre un diagramme de poudre nouveau. L'analyse chimique des « restes » donne un rapport B_2O_3/Tl_2O égal à 2,5. Le dosage de l'eau par thermogravimétrie précise le degré d'hydratation de cette phase solide qui se révèle donc être un pentaborate dibasique pentahydraté.

Une reprise partielle des mesures à 30°C indique que ce nouveau sel se manifeste également à cette température. Il faut cependant éliminer des équilibres métastables tenaces par une longue agitation. Le pentaborate

octohydraté $5B_2O_3.Tl_2O.8H_2O$ est donc une phase entièrement métastable dans le système ternaire, la phase stable étant le pentaborate dibasique pentahydraté $5B_2O_3.2Tl_2O.5H_2O$.

Afin de délimiter le domaine d'existence de ce nouveau borate, plusieurs portions d'isothermes ont été tracées. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure qui met en évidence la nappe relative à ce sel.

La nappe du pentaborate dibasique pentahydraté est bordée de N en P par le domaine de H_3BO_3 puis de P en L par celui du pentaborate penta-



hydraté $5B_2O_3.Tl_2O.5H_2O$. De l'autre côté la nappe est limitée de K en R par le domaine du diborate hexahydraté $2B_2O_3.Tl_2O.6H_2O$ qui se maintient jusqu'à 88°C. Au-dessus, ce borate est remplacé par un hydrate inférieur en $2H_2O$ déjà signalé [9].

Les coordonnées des points de péritexie ternaire ont pu être précisées :

	T°C.	Tl_2O.	B_2O_3.
P..............	55,5	6,00	10,00
R..............	88	6,55	5,65

Dans tout le domaine de température exploré, le pentaborate dibasique pentahydraté manifeste une solubilité non congruente.

Les distances réticulaires fournies par l'examen radiocristallographique du pentaborate dibasique pentahydraté sont données dans le tableau suivant avec les intensités relatives des raies. Il ne semble y avoir aucune

analogie avec les diagrammes de poudre des composés alcalins signalés plus haut.

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
8,08...	100	4,02....	38	2,95....	05	2,57....	22
7,09...	09	3,82....	06	2,91....	06	2,55....	37
6,90...	12	3,74....	12	2,90....	22	2,53....	09
5,90...	15	3,67....	20	2,80....	05	2,51....	08
5,15...	09	3,36....	17	2,76....	03	2,41....	08
5,03...	05	3,34....	21	2,71....	09	2,35....	05
4,80...	39	3,31....	86	2,68....	42	2,32....	10
4,21...	08	3,18....	37	2,67....	11	2,25....	07
4,17...	07	3,17....	26	2,61....	15	2,22....	08
4,08...	85	3,08....	32				

L'étude thermogravimétrique de ce nouveau composé montre une déshydratation qui marque des étapes pour les compositions à trois et une molécules d'eau. Le produit obtenu après déshydratation complète est vitreux; un recuit vers 400°C conduit à un mélange cristallisé de diborate et triborate anhydres [10].

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) Auger, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1602.
(2) Muessig et Allen, *Econ. Geol.*, 52, 1957, p. 426.
(3) Carpeni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1327.
(4) Toledano, *Revue Chim. Min.*, 1, 1964, p. 394.
(5) Kocher, *Revue Chim. Min.*, 3, 1966, p. 209.
(6) Milman, *Thèse*, Université de Paris, 1966.
(7) Sadeghi, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 123.
(8) Bouaziz et Touboul, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6429.
(9) Touboul et Bouaziz, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 372.
(10) Bouaziz et Touboul, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1374.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels*,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyde tellurique* $TeO_3\beta$. Note (*) de MM. **Denis Dumora** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxyde tellurique $TeO_3\beta$ est obtenu en tube scellé à 320°C par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide orthotellurique. Il cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace R 3 *c* et les paramètres : $a = 5,180$ Å et $\alpha = 56,41°$. Il est isotype de FeF_3. Sous courant d'azote sa décomposition débute à 430°C.

L'oxyde tellurique $TeO_3\beta$ semble avoir été obtenu pour la première fois par E. Montignie, par décomposition thermique soit de l'acide métatellurique, soit de l'acide orthotellurique [(1), (2)]. Les travaux effectués depuis lors tant sur ses conditions de préparation que sur sa stabilité thermique, ont conduit à des résultats très contradictoires [(3) à (6)]. Les auteurs antérieurs le distinguent de l'oxyde α, obtenu de manière analogue, mais amorphe, par son caractère cristallin.

Nous avons préparé $TeO_3\beta$ par action de quelques gouttes de H_2SO_4 concentré sur l'acide tellurique H_6TeO_6 sous atmosphère d'oxygène en tube scellé de pyrex. Celui-ci est chauffé 18 h à 320°C; le produit obtenu est alors traité par une solution concentrée de potasse, puis lavé à l'eau et séché. Il se présente sous forme d'une poudre de couleur blanchâtre.

L'étude radiocristallographique a été effectuée à l'aide du rayonnement K_α du cuivre. Le spectre Debye-Scherrer obtenu (*fig.* 1) a pu être indexé par isotypie avec les fluorures trivalents des métaux de transition (FeF_3, CrF_3, VF_3, etc.). $TeO_3\beta$ cristallise dans le système rhomboédrique avec les paramètres suivants :

$$a = 5,180 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$\alpha = 56,41 \pm 0,02°.$$

La densité mesurée pycnométriquement sur poudre dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{exp} = 6,22 \pm 0,05$) impose deux motifs TeO_3 par maille ($d_{calc} = 6,47$).

Les raies de diffraction répondent à la condition d'existence : *hhl*, $l = 2n$. Celle-ci correspond aux groupes d'espace R3*c* ou R$\bar{3}$*c*. Nous appuyant sur l'isotypie avec les fluorures trivalents des éléments de transition, nous avons retenu le groupe R3*c*.

Les atomes occupent donc les positions suivantes :

2Te en (*b*) avec les coordonnées 0, 0, 0;

6O en (*e*) avec les coordonnées — 0,15, 0,65, 0,25.

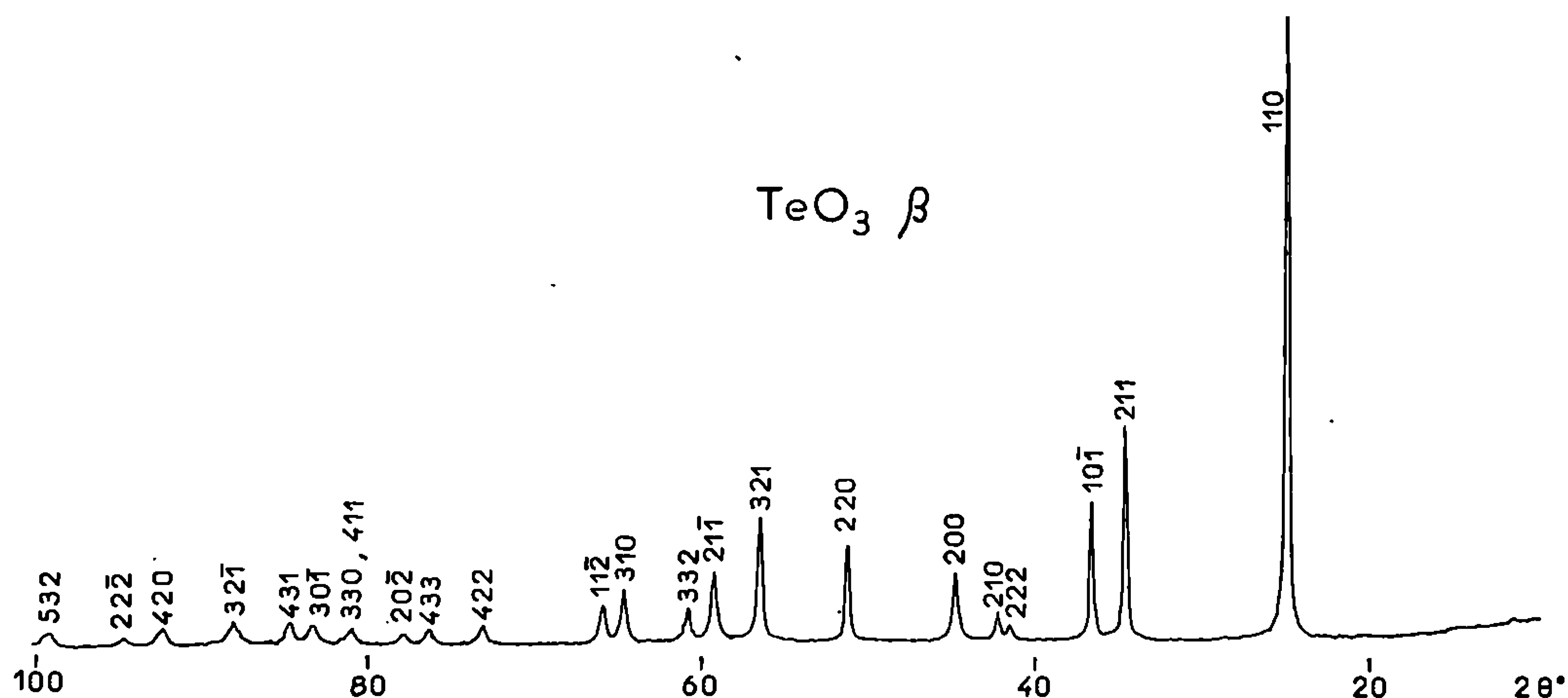


Fig. 1.

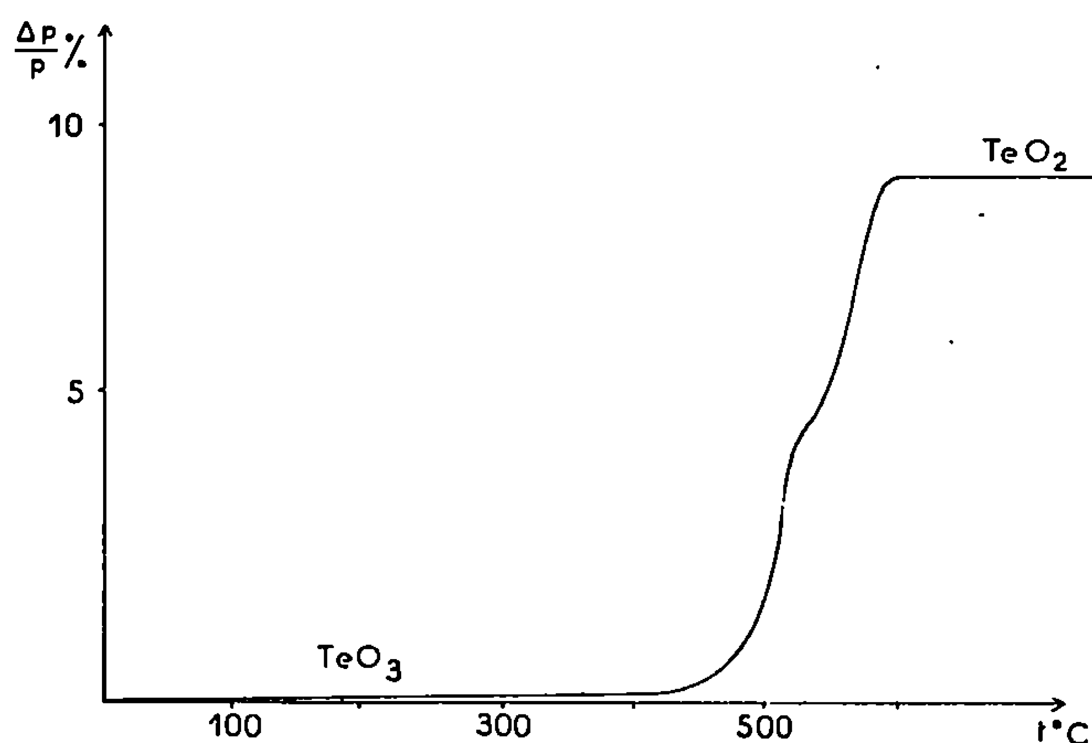


Fig. 2.

Nous avons calculé les facteurs de structure sur ordinateur « I.B.M. 1130 ». Le coefficient de reliabilité pour l'ensemble des raies de diffraction observées est R = 0,16.

La dégradation thermique de $TeO_3\beta$ a été étudiée à l'aide d'une thermobalance « D. A. M. » sous courant d'azote sec avec une vitesse de chauffe de 60°C/h (*fig.* 2).

La réaction



$$TeO_3 \rightarrow TeO_2 + 1/2\, O_2$$

débute à 430°C. Elle est totale à 580°C. La perte de poids expérimentale (9,22 %) est en bon accord avec la perte calculée (9,11 %) et confirme la nature du composé obtenu. Une amorce de palier à 550°C correspond

vraisemblablement à l'apparition de Te_2O_5 signalé antérieurement par J. Rosicky, J. Loub et J. Pavel (4). TeO_2 obtenu est la variété quadratique (7).

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) E. Montignie, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 253, 1945, p. 90.
(2) E. Montignie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 564.
(3) M. Patry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1947, p. 847.
(4) J. Rosicky, J. Loub et J. Pavel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 334, 1965, p. 312.
(5) W. A. Dutton et W. C. Cooper, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 657.
(6) O. N. Breusov, O. N. Vorobeva, N. A. Druz, T. V. Revzina, et B. P. Sobolev, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.* (*Matériaux minéraux*), 2, 1966, p. 308.
(7) La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Fragilisation de solutions solides vanadium-oxygène par l'hydrogène à température ambiante : influence de la vitesse de déformation.* Note (*) de MM. **Jacques Schmuck** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le comportement mécanique de solutions solides vanadium-oxygène dans une atmosphère d'hydrogène dépend étroitement de la vitesse de déformation. Un parallèle, établi entre les effets de la concentration en oxygène dissous et la vitesse de déformation, permet de mettre en évidence une corrélation entre la limite élastique et la fragilité du vanadium dans l'hydrogène à la température ambiante.

Soumises à une déformation sous atmosphère d'hydrogène à température ambiante, les solutions solides V—O peuvent présenter une fragilité anormale ([1]), comparable à celle observée dans le cas des solutions solides Nb—O et Ta—O ([2]). Cette fragilité se manifeste à partir d'un seuil de concentration et croît rapidement lorsque la teneur en oxygène dissous augmente ([3]). Dans la présente Note nous considérons l'influence de la

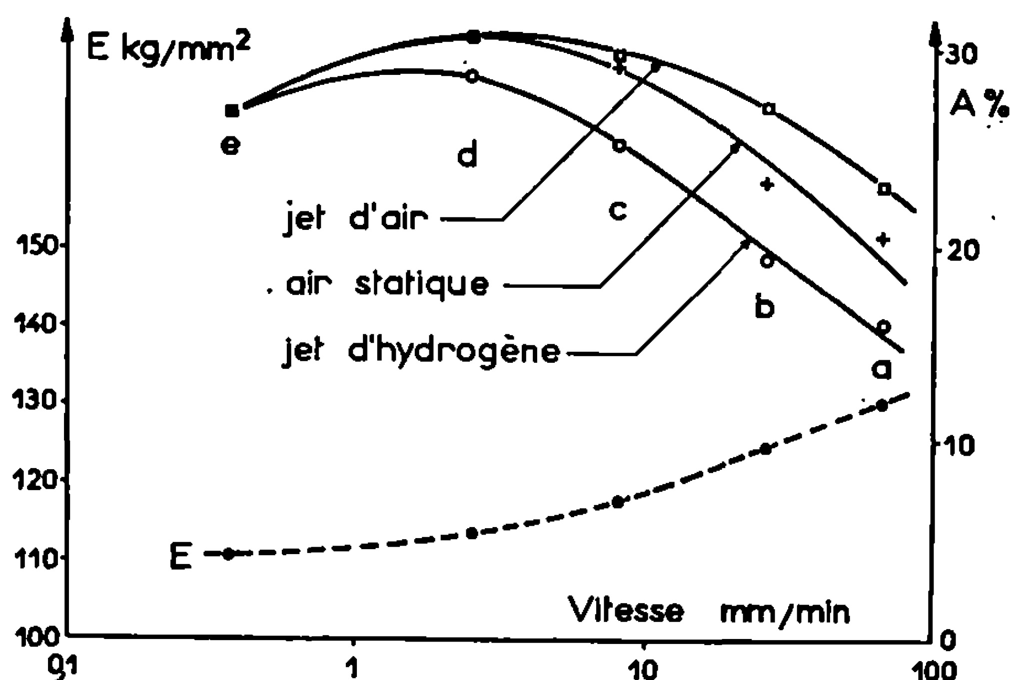


Fig. 1.

vitesse de traction sur la capacité de déformation du vanadium et comparons l'incidence de cette variable à celle de la concentration en oxygène.

L'étude en fonction de la vitesse de déformation a été réalisée sur des échantillons de diverses concentrations en oxygène, identiques à ceux utilisés lors de l'étude précédente ([3]). Les éprouvettes (fils de 0,30 mm de diamètre) sont déformées par traction, à la température ambiante, à des vitesses échelonnées entre 66 et 0,36 mm/mn correspondant, pour une longueur utile des échantillons de 10 mm, à des vitesses de déformation réelle comprises entre $1,1.10^{-1}$ et 6.10^{-4} s^{-1}. Nous considérons l'allongement à la rupture et le type de rupture des éprouvettes.

Sur la figure 1 sont reportées les valeurs de l'allongement à la rupture moyen, en fonction de la vitesse de traction, d'éprouvettes dont la concen-

tration en oxygène est de 2,13 % at. ($6\,500.10^{-6}$) et qui ont été déformées dans l'air statique, sous jet d'air et sous jet d'hydrogène.

L'examen de ces courbes conduit aux conclusions suivantes :

— les allongements obtenus dans les différentes atmosphères sont maximaux pour une vitesse de traction voisine de 2 mm/mn;

— l'écart constaté entre les échantillons déformés dans l'air statique et sous jet d'air diminue et s'annule pour les faibles vitesses de traction;

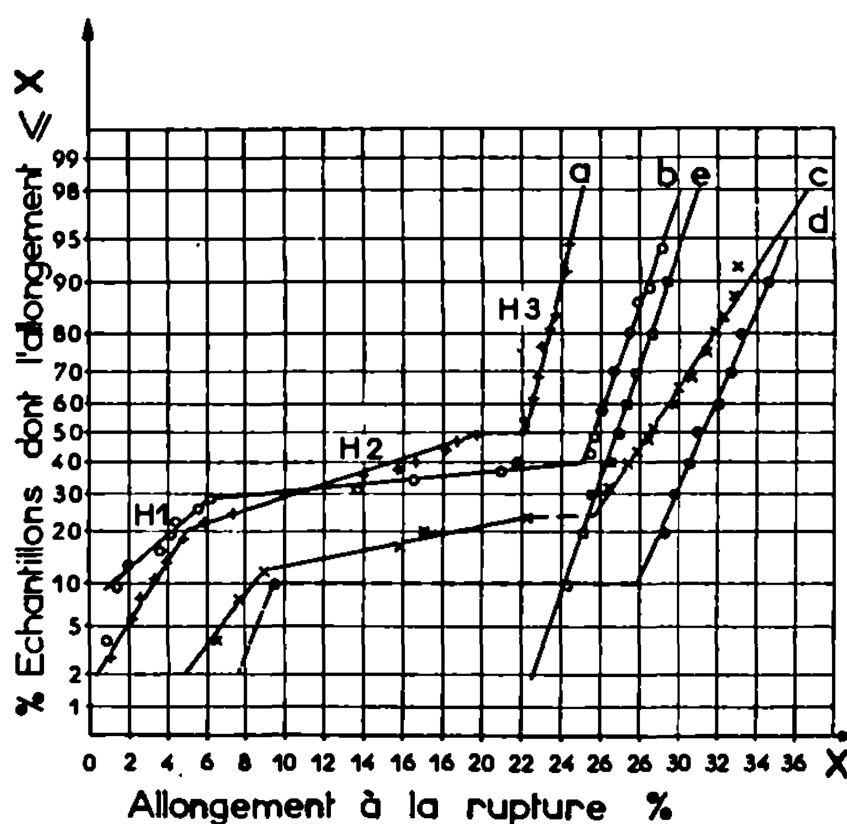


Fig. 2. — Courbes de distribution pour différentes vitesses de traction : (*a*) 66 mm/mn; (*b*) 26 mm/mn; (*c*) 8 mm/mn; (*d*) 2,6 mm/mn; (*e*) 0,36 mm/mn.

— l'allongement moyen dans l'hydrogène est toujours inférieur ou tout au plus égal à l'allongement dans l'air; lorsque la vitesse de déformation diminue, il tend vers celui-ci.

Un effet analogue de la vitesse avait été mis en évidence, précédemment, dans le cas, des solutions solides Nb—O et Ta—O déformées dans l'hydrogène. Cependant, la dispersion des valeurs de l'allongement à la rupture dans l'hydrogène est particulièrement grande dans le cas des solutions solides V—O. Aussi nous a-t-il paru préférable, dans le cas du vanadium, de considérer les courbes de fréquences cumulées et d'étudier les modifications de la distribution des allongements de rupture en fonction de la vitesse de traction.

Les courbes de fréquences cumulées en fonction des allongements à la rupture, correspondant à différentes valeurs de la vitesse de déformation dans l'hydrogène, sont représentées sur la figure 2 (V—O : 2,13 % at.). Les observations peuvent être résumées ainsi :

— la proportion de ruptures fragiles, sans striction, correspondant aux échantillons des classes H_1 et H_2, est égale à 50 % à la vitesse de traction la plus élevée (66 mm/mn, courbe *a*);

— lorsque la vitesse diminue, la proportion de ruptures fragiles décroît au bénéfice des échantillons de la classe H_3 dont les allongements sont comparables à ceux obtenus dans l'air, et dont les ruptures sont du type ductile. Il en résulte un allongement « moyen » plus grand. Il semble d'ailleurs que cette diminution soit plus accentuée pour la classe H_2;

— à la limite, pour la vitesse de déformation la plus faible (courbe *e*), toutes les ruptures relèvent d'une classe unique du type H_3.

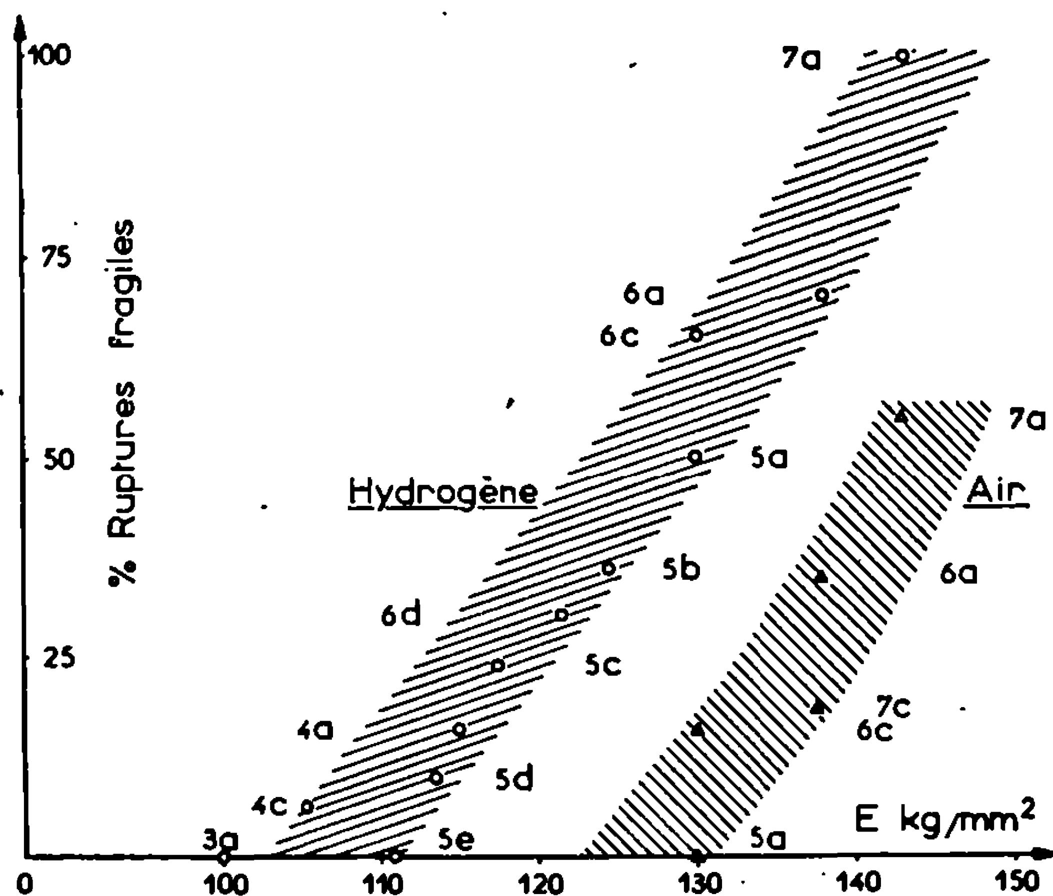


Fig. 3. — Taux de fragilité pour différentes teneurs en oxygène : (3) 1,49 %; (4) 1,82 %; (5) 2,13 %; (6) 2,32 %; (7) 2,37 % à différentes vitesses de traction *a*, *b*, *c*, *d*, *e*.

Il apparaît ainsi une grande similitude entre les influences de la teneur en oxygène et de la vitesse de déformation sur les modifications des courbes de distribution. Or, tout accroissement de la teneur en atomes interstitiels, ou de la vitesse de déformation, entraîne un relèvement de la limite élastique du métal : il était dès lors intéressant de comparer l'évolution de la capacité de déformation dans ces deux cas en fonction de la limite élastique.

A cet effet, nous avons représenté sur la figure 3, en fonction de la limite élastique E des différents échantillons étudiés, une grandeur caractéristique de la fragilité et définie par le pourcentage de ruptures de type fragile (échantillons des classes H_1 et H_2). L'examen de la figure permet de constater que :

— l'effet de l'hydrogène se manifeste à partir d'une valeur de la limite élastique voisine de 105 kg/mm²;

— au-delà de ce seuil, la fragilité est fonction croissante uniforme de la limite élastique;

— lorsque la limite élastique dépasse 125 kg/mm^2, lès échantillons présentent une fragilité intrinsèque qui croît lorsque la limite élastique augmente (courbe : air).

Il en résulte qu'un relèvement de la limite élastique, qu'il soit dû à un accroissement de la vitesse de déformation, à une augmentation de la teneur en oxygène ou à la conjugaison de ces deux paramètres, conduit à la même variation de fragilité du vanadium dans l'hydrogène. Pour un durcissement donné, l'influence propre de l'hydrogène consisterait en une diminution de l'énergie de surface du métal qui, en favorisant la formation et la propagation des microfissures, entraînerait une diminution de la capacité de déformation. Une corrélation analogue entre la limite élastique et la capacité de déformation avait été trouvée précédemment dans le cas des solutions solides Nb—O.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) J. Schmuck et A. Clauss, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1852.

(2) A. Clauss et H. Forestier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3241; *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 56, n° 6, 1959, p. 614. — A. Clauss, *Thèses Sciences*, Strasbourg, 1962; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 276. — A. Clauss et R. Kieger, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4429; *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 64, n° 2, 1967, p. 195; *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 664.

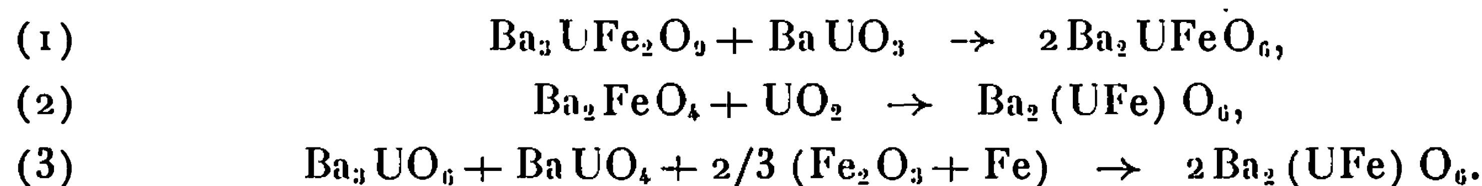
(3) J. Schmuck et A. Clauss, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1082.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Physicochimie des Solides, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et paramagnétique de l'oxyde mixte* $Ba_2(UFe)O_6$ *comportant de l'uranium* U^{+5}. Note (*) de MM. **Albert-José Dianoux** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique de l'oxyde mixte Ba_2UFeO_6 a permis d'établir que cette molécule est une perovskite ordonnée de paramètre cristallin 8,361 Å et de groupe d'espace probable F *m* 3 *m*. L'étude du paramagnétisme indique que l'uranium est à l'état + 5.

L'oxyde mixte $Ba_2(UFe)O_6$ signalé pour la première fois par Ward et Sleight [1] n'a pas fait à notre connaissance l'objet d'études détaillées. C'est dans le but de déterminer les caractéristiques cristallographiques essentielles de cet oxyde mixte ainsi que l'état d'oxydation de l'uranium et du fer que nous avons réalisé la synthèse de cette phase par calcination vers 1100°C, en double ampoule de quartz scellée sous vide, des mélanges suivants :



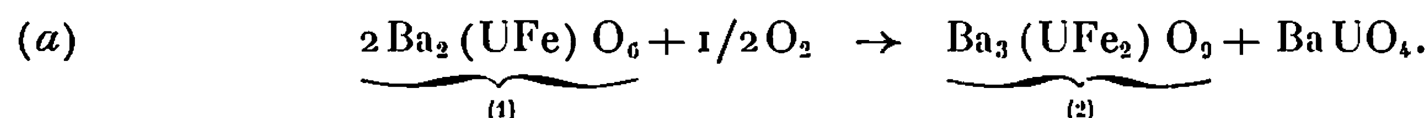
(1) $$Ba_3UFe_2O_9 + BaUO_3 \rightarrow 2Ba_2UFeO_6,$$

(2) $$Ba_2FeO_4 + UO_2 \rightarrow Ba_2(UFe)O_6,$$

(3) $$Ba_3UO_6 + BaUO_4 + 2/3\,(Fe_2O_3 + Fe) \rightarrow 2Ba_2(UFe)O_6.$$

Ces trois méthodes de préparation conduisent à une même phase de type perovskite ordonnée, de couleur verte.

L'existence de traces de $BaUO_4$ dans certaines de nos préparations par les méthodes (1) et (2) s'interprète par une légère oxydation selon le mécanisme suivant :



(*a*) $$\underbrace{2Ba_2(UFe)O_6}_{(1)} + 1/2\,O_2 \rightarrow \underbrace{Ba_3(UFe_2)O_9}_{(2)} + BaUO_4.$$

En fait, il y a pour des quantités d'oxygène inférieures à celle donnée par l'équation (*a*), une destruction partielle de $Ba_2(UFe)O_6$ en $Ba_3UFe_2O_9$, et solution solide entre les phases (1) et (2), toutes deux ayant une structure type perovskite. Ce mécanisme explique les observations suivantes : d'une part, l'existence d'une seule phase pérovskite et, d'autre part, la

TABLEAU I.

$a_0 = (8{,}361 \pm 0{,}002)$ Å;
$x = (0{,}241 \pm 0{,}003)$ [Fe position 4 *a*];
Motif = $Ba_8[(U_4)(Fe_4)]O_{24}$;
Groupe d'espace probable F *m* 3 *m*;
Facteur de confiance : $R \simeq 0{,}03$.

diminution du paramètre cristallin au fur et à mesure que la quantité de $BaUO_4$ augmente. On sait, en effet, que $Ba_3UFe_2O_9$ a un paramètre cristallin notablement plus faible que $Ba_2(UFe)O_6$ ($a = 8{,}250$ Å au lieu de 8,36 Å).

L'étude cristallographique a permis de déterminer le paramètre cristallin a, le paramètre de position des anions x, de préciser la distribution des cations sur les sites $4\,a$ et $4\,b$ (notation de Wyckhoff). Le tableau I résume l'ensemble de nos résultats.

Cependant si l'étude des intensités de raies a permis de préciser les principales caractéristiques de cette phase, elle ne peut en aucune façon décider des états d'oxydation respectifs du fer et de l'uranium. Deux solutions au moins sont possibles :



(A) $Ba_8^{+2}[(U^{+6})_4(Fe^{+2})_4]O_{24}$,

(B) $Ba_8^{+2}[(U^{+5})_4(Fe^{+3})_4]O_{24}$,

ces deux formules vérifiant, d'une part l'équilibre des charges et, d'autre part, les mesures d'intensité de raies.

Pour lever l'indétermination nous avons procédé à une étude paramagnétique pour des températures comprises entre 113 et 1214°K. Nos mesures expérimentales peuvent s'interpréter par une loi de type Néel ([3]) relatives aux ferrimagnétiques :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{4,79} + 27,77 - \frac{12\,570}{T + 67,9}. \qquad (1)$$

La loi précédente vérifie avec une précision remarquable nos 31 mesures expérimentales effectuées dans l'intervalle de température compris entre 250 et 1214°K, l'écart quadratique moyen entre toutes ces mesures étant inférieur à 0,1 %. En dessous de 250°K la loi n'est plus vérifiée; ce phénomène peut s'interpréter par les fluctuations du champ moléculaire au voisinage de la température de Curie ferrimagnétique θ_f. La température de Néel θ_t obtenue en faisant $1/\chi = 0$ dans l'équation (1) est égale à 147°K, la température de Curie ferrimagnétique θ_f obtenue en extrapolant la fonction $1/\chi = f(T)$, vaut 120 ± 5°K.

En adoptant l'hypothèse que seul le moment de spin intervient, le calcul pour l'hypothèse (A) conduit à une constante de Curie C égale à $C_{Fe^{+2}} = 3$, puisque $C_{U^{+6}} = 0$, alors que l'hypothèse (B) conduit, en prenant pour U^{+5} un seul électron célibataire, à $C = C_{Fe^{+3}} + C_{U^{+5}} = 4,75$. Or, la constante expérimentale est 4,79. Il est clair que la première solution est à exclure : l'uranium se trouve dans l'état d'oxydation + 5.

La mise en évidence du ferrimagnétisme implique d'ailleurs nécessairement l'existence de deux sous-réseaux porteurs de moments magnétiques; or, le fait qu'il y ait ordre complet entre l'uranium et le fer ne permet pas d'accepter l'hypothèse A puisque U^{+6} n'est pas porteur de moment magnétique.

Cette conclusion est en bon accord avec les résultats donnés par la méthode de calcul des paramètres cristallins ([4]). En effet, l'hypothèse (A) conduirait à prévoir un paramètre de 8,42 Å très éloigné de la valeur

expérimentale 8,361 Å. La valeur que le paramètre cristallin (8,361) conduit à attribuer à $(U^{+5} - O)_6$, soit $2,29_8$ Å, vient se placer très correctement dans la séquence

$$\underset{2,415\,\text{Å}}{[U^{+4} - O]_6} > \underset{2,298\,\text{Å}}{[U^{+5} - O]_6} > \underset{2,239\,\text{Å}}{[U^{+6} - O]_6}$$

En conclusion l'étude cristallographique et magnétique a montré que la phase $Ba_2(UFe)O_6$:

1° est une perovskite ordonnée, dont le groupe d'espace probable est $F\,m\,3\,m$;

2° a le caractère d'un ferrimagnétique;

3° présente l'uranium et le fer dans les états d'oxydation respectifs 5 et 3.

La D.M.R.E. nous a apporté son aide matérielle.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) R. Ward et A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 790.
(2) C. Ropars, J. Berthon, J. C. Bernier et P. Poix, *Ann. Chim.*, 14, n° 1, 1966, p. 377-382.
(3) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137-198.
(4) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, juillet-septembre 1966, p. 3-13.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay*, Bâtiment 465, *Orsay, Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *A propos de deux types de phases potasso-molybdiques et potasso-tungstiques*. Note (*) de MM. **André Hatterer, Henri Kessler** et **Clovis Ringenbach**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du potassium sur les métallates normaux K_2MeO_4 (Me = Mo, W) permet d'obtenir les deux variétés cristallines, type I gris clair $K_{2+\varepsilon}MeO_4$ ($0 \leq \varepsilon \leq 0,02$) puis les deux composés d'inclusion type II correspondants $K_{2,66}MoO_4$ noir bleuté et $K_{2,66}WO_4$ brun noir. Ces phases hygroscopiques, caractérisées par analyse chimique et diffraction des rayons X paraissent devoir exister avec d'autres métaux.

Les produits limites bruts, hétérogènes, obtenus par action ménagée du potassium sur les oxydes MeO_3 (Me = Mo, W) contiennent deux types de phases nouvelles paraissant dériver des métallates normaux K_2MeO_4 [(1) à (6)].

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons traité les sels purs K_2MeO_4 par la vapeur de potassium sous 10^{-1} à 6.10^{-2} torr entre 350 et 270°C pendant 100 à 1000 h. Les techniques de préparation et de mise en œuvre des réactifs, ainsi que les méthodes d'études physiques et d'analyses chimiques des produits sous atmosphère inerte, sont celles de travaux antérieurs [(1) à (5)].

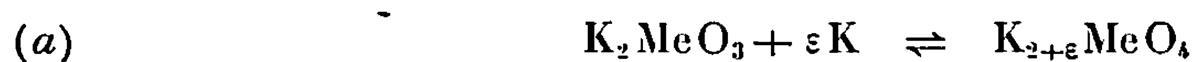
Les produits limites microcristallisés pyrophoriques, sont $K_{2,66}MoO_4$ bleu noir, déjà entrevu [(2), (3)] et $K_{2,66}WO_4$ brun foncé. Leurs clichés de diffraction des rayons X selon Debye-Scherrer (*cf.* tableau), diffèrent de ceux des oxydes $Me'O_y$ et bronzes K_xMeO_y (fichier A. S. T. M.), ainsi que des sels engagés K_2MoO_4 [conforme à (7) et non à (8)] et K_2WO_4 (*cf.* tableau).

L'excès de métal alcalin, soit $0,66 \pm 0,01$ K par MeO_4^{--}, est conservé par $K_{2,66}MoO_4$ à 400°C sous 6.10^{-2} torr K [(2), (3)] mais s'élimine à 500°C sous 10^{-5} torr. Les résidus grisâtres, solubles dans l'eau ont conservé la formule $K_{2+\varepsilon}MeO_4$ d'après leur poids inchangé ainsi que les dosages des ions K^+ et MeO_4^{--}. Un faible écart à la stœchiométrie apparaît dans la limite des erreurs d'analyse ($0 \leq \varepsilon \leq 0,02$). Les rœntgœnogrammes, indiquent des mélanges du métallate normal K_2MeO_4 non transformé et d'une phase I (*cf.* tableau), qui doit avoir la même composition en l'absence de composé amorphe réduit coloré et peu soluble.

La phase I tungstique K_2WO_4 apparaît sur les clichés, en proportion croissante avec la durée du traitement préalable du sel normal par le potassium. En outre, elle ne contient que du tungstène VI selon une étude comparative sommaire des susceptibilités magnétiques des produits à divers stades (9).

Les phases I hygroscopiques sont transformées en variété normale par action de traces de vapeur d'eau atmosphérique. D'après ces observations concordantes, il s'agit donc de variétés cristallines des sels K_2MeO_4 dont le polymorphisme est connu. Les transformations repérées par analyse thermique sont réversibles avec hystérésis par chauffage et refroidissement à des températures encore mal définies, soit : pour K_2MoO_4 : δ-γ de 148 à 327°C [([10]) à ([15])], γ-β de 439 à 460°C [([11]) à ([15])], β-α de 475 à 480°C [([11]) à ([14])] et pour K_2WO_4 : γ-β de 200 à 388°C [([10]) à ([14])-([16])], β-α de 575 à 600°C ([11]). Elles ont été récemment vérifiées par radiocristallographie entre 20 et 500°C sur les métallates en tube de silice ([17]).

La non-stœchiométrie, après les traitements thermiques et chimiques par la vapeur de potassium à 270-350 puis 500°C, stabilise donc une forme « haute température » (β ?) :



(*a*) $$K_2MeO_3 + \varepsilon K \rightleftharpoons K_{2+\varepsilon}MeO_4$$

Elle empèche la forte variation de volume habituellement observée lors des transformations des métallates (surtout au refroidissement de K_2WO_4, qui même effectué brutalement de 550 à 20°C conduit à la variété normale). Un effet similaire atténué, fonction de la nature et du titre de diverses impuretés, expliquerait la dispersion des températures de transition.

D'autre part, selon ces résultats et diverses observations [([3]) à ([9])], les phases II, $K_{2,66}MeO_4$ soit $K_8Me_3O_{12}$ sont des composés d'inclusion ou d'insertion réversible du potassium dans des formes « hautes températures » lacunaires ou lamellaires :



(*b*) $$K_2MeO_4 + 0{,}66K \rightleftharpoons K_{2,66}MeO_4.$$

Enfin, certaines raies (*), les plus intenses, des formes α ou βMe ([18]) semblent également appartenir aux clichés des phases I et II (*cf.* tableau), comme d'ailleurs à ceux d'autres dérivés $K_xMe_yO_z$ ([9]). La présence de faibles proportions de métal reste douteuse, sauf dans les produits $K_{2,66}MeO_4$ très colorés donnant des traces d'insoluble noir dans l'eau. Effectivement, le molybdène apparaît dans K_2MoO_4 traité par la vapeur de potassium avec des conditions brutales ([19]), ou à 270°C pendant 1000 h [4 % pond. Mo insoluble selon ([2])-([3])].

En conclusion, il faut rappeler les réactions d'addition partiellement réversibles de divers métaux alcalins M sur les produits issus des oxydes $Me^{IV}O_2$ ([20]) $Me^{VI}O_3$ [([3]) à ([5])] $Me^{V}_2O_5$ ([4]), ainsi que le polymorphisme connu de certains métallates correspondants $M_2Me^{VI}O_4$, $NaMe^{V}O_3$ et $KNbO_3$ avec Me^{IV} ou Me^{VI} = Mo; W et Me^{V} = Nb, Ta. Ces analogies laissent supposer l'existence d'autres phases instables du type I ($M_{2+\varepsilon}Me^{VI}O_4$ — $M_{1+\varepsilon}Me^{V}O_3$) et du type II ($M_{2+a}Me^{VI}O_3$ — $M_{1+a}Me^{V}O_3$).

Avant de confirmer la nature de ces homologues et d'étendre les recherches à divers métallates polymorphes $M_xMe_yO_z$ (M = Li à Cs, Me = métal de transition), nous poursuivons l'étude des propriétés des

$K_{2+x}MoO_4$		$K_{2,06}MoO_4$		K_2WO_4 normal		$K_{2+x}WO_4$		$K_{2,06}WO_4$	
I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).
				m	5,80		(b)		
				m+	5,60				
mf	5,36			m	5,50	m	5,36		
		mf	4,92 (a)	m	5,30			mf	4,92
		mf	4,79 (a)	m	4,79			mF	4,78
				F	4,67	f	4,67		
F	4,41					TF	4,43	m	4,43
						tf	4,22		
		m−	4,12					mF	4,13
m	3,92					m	3,93		
				f	3,88				
				mF	3,79			ttf	3,76
				m	3,68				
				f	3,42	m	3,41		
				m+	3,36				
				f	3,21				
F	3,17 ?			TF	3,16	TF	3,18		
F	3,09			f	3,08				
mF	3,04 ?	F	3,02	m	3,04	TF	3,02	TF	3,02
								m	2,99
				m+	2,93	m	2,93		
		m+	2,83					m	2,86
				ttf	2,77				
		f	2,73						
				f	2,68	ttf	2,67		
				tf	2,62			m−	2,63
						tf	2,52*	m−	2,54*
		f	2,47*						
tf	2,42					tf	2,43	m	2,48
								mf	2,41
tf	2,35			ttf	2,35	tf	2,36		
				ttf	2,32			ttf	2,33
						m	2,29		
				F	2,26				
F	2,22*	F	2,22*			m	2,22*	m	2,22*
						ttf	2,12	ttf	2,10
		m	2,07*	m+	2,05	ttf	2,05	m	2,08*
								tf	2,02
m	1,97 ?			mF	1,975	m	1,971	tf	1,98
		f	1,95	tf	1,941			m	1,962
			etc...	f	1,901			m	1,881
				m	1,852			ttf	1,823
m	1,805			m+	1,806	m	1,806		
f	1,772			m	1,786			m	1,776
								m	1,765
m−	1,724			m	1,742			m+	1,743
						f	1,711	mf	1,710
				m+	1,699			m	1,694
m−	1,654			mf	1,661	tf	1,668		
				ttf	1,634				
	etc...					tf	1,621		etc...
				ttf	1,614				
					etc...	tf	1,529		

(a) Parfois une raie : 4,92 à 4,78 Å.
(b) Traces n-K_2WO_4.

phases potasso-molybdiques et tungstiques, obtenues dans des conditions variées, d'ailleurs susceptibles de donner des monocristaux [21].

(*) Séance du 15 janvier 1968.

([1]) A. Herold et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 479.
([2]) A. Herold et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 880.
([3]) A. Hatterer, *Thèse*, Paris, 1958.
([4]) H. Kessler, *Thèse*, Strasbourg, 1966.
([5]) H. Kessler, A. Hatterer et A. Herold, *The alkali metals-International Sgmposium*, Nottingham, 1966; Special Publication n° 22, The Chem. Soc. London, 1967, p. 465.
([6]) A. Hatterer, H. Kessler et Cl. Ringenbach, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, (à paraître).
([7]) Fiche A. S. T. M. 1-0766 (K_2MoO_4).
([8]) M. Theorodesco, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 234.
([9]) Cl. Ringenbach et Cl. Poix, Communication privée.
([10]) K. Huttner et G. Tammann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 43, 1905, p. 225.
([11]) M. Amadori, *Atti Linc.*, 22, I, 1913, p. 454 et 23, I, 1914, p. 800.
([12]) H. S. Van Klooster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 85, 1914, p. 62.
([13]) F. Hoermann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 177, 1929, p. 145.
([14]) O. Smitz-Dumont et A. Weeg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 139.
([15]) H. Isozaki et T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 2307.
([16]) J. A. M. Van Liempt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 122, 1922, p. 179; 143, 1925, p. 288.
([17]) B. Belbeoch et J. C. Boivineau, Communication privée.
([18]) Fiches A. S. T. M. 4-0809 (αMo), 4-0806 (αW), 2-1138 (βW); A. Hatterer, A. Herold et Cl. Rerat, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 750 (βMo).
([19]) R. Lautie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 149, 1947, p. 976.
([20]) Cl. Ringenbach, Communication privée.
([21]) Le C. N. R. S. a apporté une aide matérielle et le Laboratoire C. M./E. S. C. M. a exécuté les radiocristallogrammes.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée, École Supérieure de Chimie, 3, rue A.-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrazine et de la phénylhydrazine sur les dérivés diméthylés des dithioacides β-carbonylés; synthèse de pyrazoles.* Note (*) de Mlle **Monique Saquet** et M. **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques pyrazoles sont préparés par cyclisation des hydrazones et phénylhydrazones des esters diméthylés des dithioacides β-carbonylés.

L'action de l'hydrazine et de ses dérivés sur les composés β-dicarbonylés constitue l'une des méthodes générales de préparation des pyrazoles [*cf.* ([4])]. On peut envisager une réaction analogue pour les dérivés alkylés 1 des dithioacides β-carbonylés, obtenus par condensation en milieu basique du sulfure de carbone et des cétones ou des aldéhydes [*cf.* ([6]), ([8])].

Dans les conditions habituelles de formation d'une hydrazone, chauffage à reflux dans l'éthanol aqueux du composé carbonylé et de l'hydrate d'hydrazine, l'aldéhyde 1 *a* conduit à l'hydrazone 2 *a* qui par chauffage prolongé se cyclise en pyrazole 3 *a*. Par réaction de l'aldéhyde 1 *a* et de la phénylhydrazine on obtient de même successivement la phénylhydrazone 4 *a* puis le pyrazole 5 *a*. La cyclisation est favorisée par addition d'acide chlorhydrique au mélange réactionnel ([2]).

R_2—C(=C(SCH_3)$_2$)—C(=O)—R_1 (1) $\xrightarrow{R_3-NH-NH_2}$ R_2—C(=C(SCH_3)$_2$)—C(=N—NH—R_3)—R_1 $\xrightarrow{\Delta\ (HCl)}$ pyrazole (CH_3S, R_2, R_1, N—R_3)

1

2 : $R_3 = H$
4 : $R_3 = C_6H_5$

3 : $R_3 = H$
5 : $R_3 = C_6H_5$

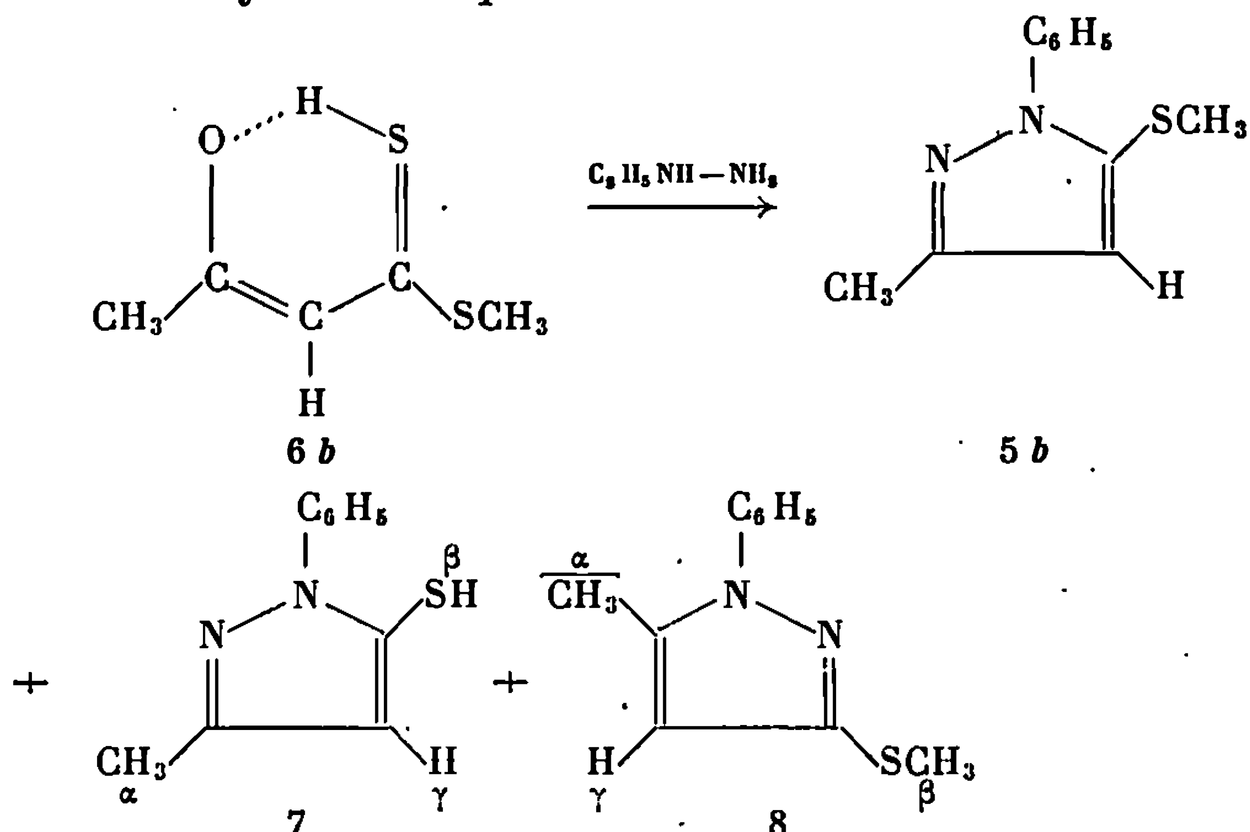
	a.	*b.*	*c.*	*d.*
R_1...	H	CH_3	$(CH_2)_3$	C_6H_5
R_2...	C_6H_5	H		H

Les pyrazoles obtenus 3 *a* et 5 *a*, sont isomères de ceux qui résulteraient d'un déplacement nucléophile du soufre par l'azote dans une première étape, suivi d'une cyclisation; une telle réaction a été observée par Gompper et Töpfl ([3]) pour des bis-(méthylthio)-éthylènes disubstitués par des groupements électroattractifs. L'obtention des intermédiaires 2 *a* et 4 *a* suffit à établir la structure des pyrazoles 3 *a* et 5 *a*.

Les α-[bis-(méthylthio)-méthylène] cétones 1 *b* et 1 *c* conduisent, selon les conditions expérimentales, aux phénylhydrazones ou aux pyrazoles correspondants; le composé 1 *d* ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$) ne réagit pas avec la phénylhydrazine dans les conditions utilisées. Les résultats obtenus et

les caractéristiques des divers composés isolés sont rassemblés dans le tableau A.

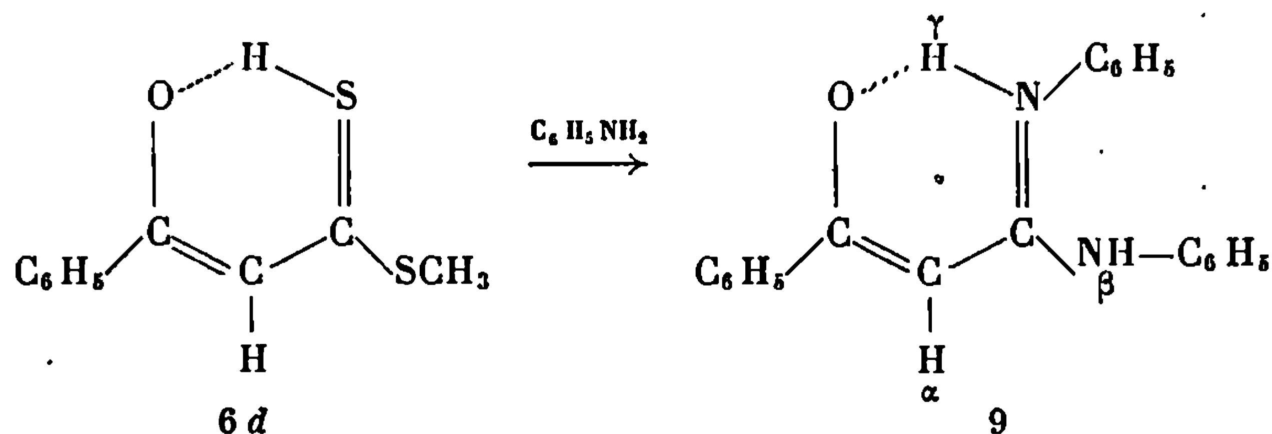
La réaction du dithioester 6 *b* et de la phénylhydrazine est plus complexe. Une chromatographie en phase vapeur du mélange réactionnel a permis d'isoler à côté du produit principal 5 *b*, déjà obtenu à partir de 1 *b*, deux autres composés auxquels les spectres de R. M. N. permettent d'attribuer les structures 7 et 8 résultant respectivement d'une cyclisation de la phénylhydrazone intermédiaire avec élimination de méthanethiol pour le premier et d'un déplacement nucléophile d'un des atomes de soufre par l'azote suivi de cyclisation pour le second.



7 : (~1 %) liquide incolore; spectre de R. M. N. (CCl_4) : $\delta = 2,19$ (*s*), protons α; $\delta = 3,28$ (*s*), proton β; $\delta = 6,10$ (*s*), proton γ; $\delta = 7,0$ à 7,7, protons aromatiques.

8 : (~20 %) liquide incolore, spectre de R. M. N. (CCl_4) : $\delta = 2,29$ (*d*); J = 0,8 c/s, protons α; $\delta = 2,46$ (*s*), protons β; $\delta = 5,98$ (*q*); J = 0,8 c/s, proton γ; $\delta \approx 7,35$ (*m*), protons aromatiques.

Enfin nous avons étudié la réaction de l'aniline et du dithioester 6 *d* selon une méthode décrite par Mayer et Hartmann [6]. Nous n'avons pas obtenu le phénylamino-3 phényl-3 propènedithioate de S-méthyle attendu [[6], [7]] mais nous avons isolé avec un rendement de 30 %, le composé 9 résultant d'un déplacement nucléophile des soufres par l'azote.



9 : F 130° cristaux jaunes (éther de pétrole-benzène).

Spectre de R. M. N. $(CDCl)_3$: $\delta = 5{,}63$ (s), proton α; $\delta = 6{,}41$ (*s* élargi), proton β; $\delta = 7{,}0 - 8{,}0$, protons aromatiques; $\delta = 13{,}41$ (*s*), proton γ.

TABLEAU A.

Composé.	Conditions (*) expérimentales.	Rdt (%).	F (C°).	R. M. M.	Protons
2 *a*.....	1 h	64	118-123	2,15 (*s*); 2,33 (*s*)	α
			(MeOH)	8,35 (*s*)	β
				7,0 à 7,5 (*m*)	γ
				5,37 (∼ *s*)	δ, ε
4 *a*.....	10 mn	∼100	112-113	2,17 (*s*); 2,35 (*s*)	α
			(MeOH)	8,35 (*s*)	β
				7,0 à 8,0 (*m*)	γ, δ
				6,74 (∼ *s*)	ε
4 *c*.....	7 h, HCl	93	85-89	2,26 (*s*); 2,39 (*s*)	α
			(EP-MeOH)	1,5 à 3,0 (*m*)	β et γ
				6,6 à 7,3 (*m*)	δ et ε
3 *a*.....	30 h	78	94-96	2,41 (*s*)	α
			(EP-MeOH)	8,58 (*s*)	β
				7,0 à 8,0 (*m*)	γ
				9,00 (*s* élargi)	δ
5 *a*.....	24 h	80	69,5-70,5	1,91 (*s*)	α
	1 h 30 mn, HCl	84	(EP)	7,87 (*s*)	β
				7,1 à 7,9 (*m*)	γ et δ
5 *b*.....	8 h, HCl	79	liquide	2,11 (*s*); 2,19 (*s*)	α et β
			litt. (1)	5,98 (*s*)	γ
				7,0 à 7,7 (*m*)	δ
5 *c*.....	48 h, HCl	60	52-56	2,10 (*s*)	α
			(EP)	1,8 à 3,0 (*m*)	β et γ
				6,8 à 7,8 (*m*)	δ

(*) Durée du chauffage à reflux dans un mélange eau-éthanol. A l'exception de 5 *b* isolé par C. P. V. tous les composés obtenus sont des solides jaune pâle.

N. B. — Les spectres de R. M. N. ont été déterminés sur appareil « Varian » A 60; les positions des signaux sont indiquées en parties par million (δ) par rapport au tétraméthylsilane en référence interne ($\delta = 0$), les couplages en cycles par seconde (c/s); *s*, *d*, *q*, *m* désignent respectivement un singulet, un doublet, un quadruplet, un multiplet. Tous les composés décrits ont donné des analyses (C, H, N, S) satisfaisantes.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) K. VON AUWERS et F. BERGMAN, *Ann. Chem.*, 472, 1929, p. 287.
(2) D. M. BURNESS, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 97.
(3) R. GOMMPER et W. TÖPFL, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2881.
(4) T. L. JACOBS, *Pyrazoles and related compounds* dans ELDERFIELD : *Heterocyclic compounds*, 5, John Wiley and Sons, 1957, chap. 2, p. 46.
(5) A. MAYER et H. HARTMANN, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1886.
(6) M. SAQUET et A. THUILLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1582.
(7) M. SAQUET et A. THUILLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2841.
(8) A. THUILLIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187 et 2194.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie, Caen, Calvados.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la complexation du pyrrole.* Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Chenon** et Mme **Nicole Lumbroso-Bader**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude quantitative de la liaison hydrogène, relative à des composés aromatiques [(1), (2)], nous donnerons les résultats obtenus, par double résonance, sur l'autoassociation du pyrrole et sa complexation en présence d'acétone. Les valeurs des constantes de complexation, K, et des déplacements chimiques, δ_C, du proton engagé dans le complexe ont été déterminées à 15, 35 et 55°C.

Différentes techniques ont été utilisées, tant pour étudier l'autoassociation du pyrrole que sa complexation en présence de solvants basiques, accepteurs de protons : infrarouge [(3), (4), (5)], méthodes diélectriques [(6), (7), (8)], cryoscopie (9). Peu d'études, par contre, ont été effectuées par résonance magnétique nucléaire, la largeur de la raie du proton fixé à l'azote nécessitant l'utilisation d'un découpleur hétéronucléaire. Signalons néanmoins une étude due à Happe (10), relative à l'ensemble des protons de la molécule, NH, H_α et H_β, mais effectuée en référence interne. Les autres travaux ne concernent que les protons du cycle.

Nous avons fait une étude de l'autoassociation du pyrrole, en référence externe, en utilisant trois solvants inertes : le tétrachlorure de carbone, le fréon 112 et le cyclohexane. Nous avons d'autre part étudié, à différentes températures, les mélanges ternaires : pyrrole-acétone-cyclohexane, afin de déterminer les constantes et l'enthalpie de formation du complexe pyrrole-acétone, ainsi que la répercussion de la complexation sur les déplacements chimiques des protons du cycle.

Partie expérimentale. — Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian A 60 » muni d'une sonde à température variable, auquel a été adapté un découpleur hétéronucléaire.

La technique des bandes latérales a permis de repérer avec précision les déplacements chimiques par rapport à une référence externe, placée dans un capillaire. Le pyrrole a été distillé chaque jour avant utilisation et sa qualité chaque fois contrôlée par la position du pic NH qui, en référence externe, est très sensible aux traces d'impureté. La structure de ce pic en quintuplet constituait un test supplémentaire de pureté.

Autoassociation du pyrrole. — Nous avons déterminé les courbes donnant le déplacement chimique des protons NH, H_α et H_β en fonction de la concentration du pyrrole dans le solvant inerte. Les extrapolations

à dilution infinie de ces courbes donnent les déplacements chimiques relatifs aux différents protons du monomère. Les extrapolations obtenues lors de la dilution dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane appellent différentes remarques :

— Pour un même solvant, les déplacements chimiques du monomère varient avec la température. L'influence de la température semble particulièrement importante dans le cas où le solvant utilisé est CCl_4 : la variation du déplacement chimique du N$\underline{H}$ dans le monomère atteint 7 c/s pour un intervalle de température de 60°C et suggère une interaction spécifique pyrrole-CCl_4. Pour un intervalle de température de 55°, la variation est seulement de 0,6 c/s dans le cas de C_6H_{12} : elle pourrait être attribuée à l'influence de la température sur l'effet de solvant [11].

— En ce qui concerne les déplacements chimiques des protons du cycle, il est nécessaire, pour pouvoir interpréter leur variation, de connaître les effets de solvant qu'ils subissent, indépendamment de la répercussion de l'autoassociation. Dans ce but, une étude de l'effet de solvant sur les protons du N-méthylpyrrole est en cours.

— Une étude quantitative de l'autoassociation du pyrrole, basée sur les seules données de la résonance magnétique nucléaire, semble difficile. Il est en effet impossible, quelle que soit la référence utilisée (interne ou intramoléculaire), d'éliminer l'effet de l'anisotropie magnétique : les courbes donnant le déplacement chimique du groupement N$\underline{H}$ indiquent toujours un abaissement du champ de résonance avec la dilution. Il n'est alors pas possible d'évaluer les contributions respectives des trois facteurs qui interviennent lorsque varie la concentration :

— la perturbation due à la formation de la liaison hydrogène;

— la modification de l'effet d'anisotropie magnétique du milieu lorsque varie la proportion des molécules aromatiques et non aromatiques;

— la répercussion, sur le proton du groupement NH, de l'anisotropie intrinsèque des polymères.

Lorsque la concentration en pyrrole diminue, la rupture des liaisons hydrogène provoque un déplacement vers les champs forts, toujours masqué par l'effet prédominant des autres facteurs qui provoquent au contraire un déplacement vers les champs faibles, quel que soit le modèle de polymère envisagé. Dans ces conditions, il ne paraît pas valable, contrairement à ce qui a été fait [10], d'utiliser les seules données expérimentales de la courbe de dilution pour calculer une constante d'autoassociation.

Complexation du pyrrole avec l'acétone. — Nous avons étudié la complexation du pyrrole avec l'acétone en milieu cyclohexanique.

La méthode utilisée [[12], [13]], permet d'éliminer de façon rigoureuse les effets de l'autoassociation et de l'anisotropie magnétique, la déter-

mination de la constante de complexation n'utilisant que les extrapolations à dilution infinie du déplacement chimique du proton du soluté. Le seul modèle d'équilibre qu'on peut alors envisager correspond à la formation du complexe 1-1.

Ces déplacements chimiques à dilution infinie, δ_∞, correspondent à

$$\delta_\infty = \frac{(1 - x_s^0)\,\mathrm{K}\left(\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}\right)}{1 + (1 - x_s^0)\,\mathrm{K}\left(\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}\right)}\,\delta_C,$$

expression dans laquelle K est la constante de complexation (exprimée en fraction molaire), γ_A, γ_B, γ_C sont respectivement les coefficients d'activité du pyrrole (A), de l'acétone (B) et du complexe (C), x_s^0 est la fraction molaire de solvant inerte, δ_C est le déplacement chimique du proton engagé dans le complexe, l'origine des déplacements chimiques étant celui du monomère.

L'extrapolation des courbes donnant $\mathrm{K}(\gamma_A\gamma_B/\gamma_C) = f(x_s^0)$, pour $x_s^0 \to 1$, permet d'atteindre K, les espèces chimiques en équilibre étant alors infiniment diluées dans le cyclohexane, système de référence pour lequel les coefficients d'activité sont pris égaux à 1. L'extrapolation de la courbe $\delta_C = f(x_s^0)$ pour $x_s^0 \to 1$ donne, dans les mêmes conditions de milieu, le déplacement chimique du proton engagé dans le complexe par rapport à celui du monomère.

	15 °C.			35 °C.			55 °C.		
x_s^0.	δ(NH).	$\mathrm{K}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}$.	δ_C.	δ(NH).	$\mathrm{K}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}$.	δ_C.	δ(NH).	$\mathrm{K}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}$.	δ_C.
0,700...	–	–	–	111,5	16,5	134,0	–	–	–
0,800...	–	–	–	–	–	–	91,6	11,5	131,4
0,850...	111,4	23,6	142,6	95,4	16,4	134,2	83,2	11,2	132,7
0,900...	100,4	24,0	142,6	83,3	16,3	134,4	70,1	11,0	134,1
0,950...	77,7	24,3	142,2	60,3	16,3	134,5	47,3	10,7	135,7
0,970...	59,7	24,4	141,5	44,1	16,2	134,7	32,9	10,6	136,3
0,985...	37,8	24,5	140,9	–	–	–	–	–	–
1.......	0	24,6	141	0	16,2	135	0	10,6	138

Résultats. — Les réseaux de courbes correspondant aux systèmes ternaires pyrrole-acétone-cyclohexane ont été déterminés à 15, 35 et 55°C. Les résultats rassemblés dans le tableau sont ceux obtenus à partir des mesures effectuées en référence externe; les déplacements chimiques ont été corrigés des effets de susceptibilités magnétiques [14] et sont donnés en cycles par seconde. La précision sur les extrapolations est de ± 0,5 c/s. La concentration minimale en pyrrole des solutions était de 0,008 f. m.

L'erreur moyenne sur K et sur δ_C est de l'ordre de 5 %. On a déterminé $\Delta H = -4{,}0 \pm 0{,}4$ kcal/mole. On peut comparer ces valeurs à celles

obtenues par infrarouge ([4]), pour le système pyrrole-acétone-tétrachlorure de carbone : K = 1,9 l/mole = 19,6 en f. m. à 22°C. A 22°C notre valeur serait K = 20,8 en f. m.

L'étude du système pyrrole-diméthylsulfoxyde-fréon 112 est en cours. L'ensemble de nos résultats, ainsi que l'étude détaillée des protons du cycle, seront publiés ultérieurement au *Journal de Chimie physique*.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) M. T. Chenon et N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1208.
([2]) D. Baron et N. Lumbroso-Bader, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1429.
([3]) N. Gomel et P. Pineau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2870.
([4]) J. P. Leickman, *Thèse*, Paris, 1966.
([5]) F. Cruege, P. Pineau et J. Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1161.
([6]) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2200.
([7]) M. Gomel, *Thèse*, Paris, 1963.
([8]) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 838.
([9]) J. Dos Santos, Communication personnelle.
([10]) J. Happe, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 72.
([11]) J. Bouquant et N. Lumbroso-Bader (à paraître au *J. Chim. Phys.*).
([12]) C. Lussan, B. Lemanceau et N. Souty, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1980.
([13]) C. Lussan, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1100.
([14]) B. Fontaine, M. T. Chenon et N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1075.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e*
et *Laboratoire de Chimie générale I, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, Reims, Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des effets de substituants sur les complexes de transfert de charge.* Note (*) de MM. **Christian Laurence** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

La relation $\Delta\nu - \Delta\nu_0 = \rho\sigma$ que nous avons proposée pour les complexes par lien hydrogène est étendue aux complexes de transfert de charge. Quelques aspects de cette relation sont examinés.

Il est bien connu ([1]) qu'une corrélation étroite existe entre les modifications spectrales subies par un vibrateur engagé, soit dans un complexe par lien hydrogène, soit dans un complexe de transfert de charge (CTC). En particulier, la modification relative de la « basicité » ou de « l'acidité » d'un vibrateur de fréquence ν fixé sur un noyau aromatique, sous l'influence de divers substituants ortho, méta ou para, pourrait se calculer grâce à la relation

$$\Delta\nu - \Delta\nu_0 = \rho\sigma$$

pour l'un et l'autre complexe. Nous avons déjà établi cette formule pour les complexes par lien hydrogène ([2]), nous la proposons aujourd'hui pour les CTC. Les symboles ρ et σ ont leur signification habituelle, l'écart de fréquence $\Delta\nu$ étant provoqué cette fois par formation d'une liaison donneur-accepteur d'électrons. Pour de nombreux CTC, cette relation s'applique convenablement, comme le montrent les tableaux I et II, aussi bien au niveau du vibrateur donneur qu'accepteur d'électrons.

Le facteur de proportionnalité ρ dépend de la nature du vibrateur et du complexe. Si la fréquence de ce vibrateur suit une relation $\rho\sigma$ à l'état libre (νlibre — $\nu_0$libre $= \rho_l\sigma$) et à l'état complexé (νcomplexé — $\nu_0$complexé $= \rho_c\sigma$), ρ est égal à la différence $\rho_l - \rho_c$ et traduit donc les modifications de la répartition électronique autour des atomes vibrants, lors de la complexation. En particulier, pour les complexes formés avec les cétones aromatiques substituées ρ est négatif, ce qui est en accord avec la remarque de Susz ([4]) : les électrons à l'intérieur d'un groupe carbonyle qui s'associe, vont dans le sens produit par une para-substitution nucléophile sur le noyau. Par contre, pour les complexes des benzonitriles avec $TiCl_4$ et $SnCl_4$, ρ est positif ce qui confirme que la complexation renforce la liaison C≡N, comme le montre l'analyse de population électronique effectuée par Purcell ([5]) sur les complexes de l'acétonitrile avec divers acides de Lewis.

Le facteur de Hammett σ a été utilisé sans correction ; l'emploi d'un facteur plus élaboré sera discuté par ailleurs ([6]). Remarquons seulement que nous obtenons de bonnes corrélations (tableau I, n°s 7 et 8) avec σ_m ou σ_p pour traduire la substitution en ortho des pyridines ou des anilines. Selon Charton ([7]), dans le premier cas (n° 7, σ_m) on observe un effet électrique

TABLEAU I.

Substituants en méta et para.

N°	Association.	Solvant.	Vibrateur.	$\Delta\nu_0$ ([a]) (cm^{-1}).	Corrélation obtenue ([b]). ρ.	r.	s.	N.
1......	Acétophénones-ICN	CCl_4	ν (C=O)	17	— 7,6	0,945	0,6	10
2......	» -I_2	CS_2	»	20,5	—10,7	0,960	0,7	10
3......	» -IBr	CCl_4	»	32,5	—10,2	0,965	1	12
4......	» -ICl	CCl_4	»	38	— 9,3	0,963	0,9	12
5......	Benzophénones-ICN	C_6H_6	»	19	— 9,3	0,970	0,7	5
6......	» -IBr	CCl_4	»	28,8	—10,8	0,945	1	5
7......	Pyridines-ICN	C_6H_6	ν (C—I)	45,5	—27,9	0,971	1,9	5
8......	Anilines-ICN	C_6H_6	»	38	—14,8	0,975	1,1	8
9......	Benzènes-ICN	Benzènes	»	–	—10,9	0,978	0,8	9
10 ([a])...	Benzonitriles-$SnCl_4$	C_6H_6	ν (C≡N)	—27	4,5	0,783	1	8
11......	» -$TiCl_4$	CH_2Cl_2	»	—37,5	3,2	0,703	1,6	5

TABLEAU II.

Substituants en ortho ([c]).

N°	Association.	Solvant.	Vibrateur.	$\Delta\nu_0$ ([a]). (cm^{-1}).	Corrélation obtenue ([b]). ρ.	r.	s.	N.
7......	Pyridines-ICN	C_6H_6	ν(C—I)	45,5	—44,4	0,983	2	5
8......	Anilines-ICN	C_6H_6	»	38	—27	0,976	1,8	4

([a]) Précision sur $\Delta\nu$: $\pm$ 1 cm^{-1}. Les mesures sont faites en solution diluée. Les valeurs de $\Delta\nu$ pour l'association n° 10 sont prises dans la référence ([3]).

([b]) ρ est déterminé par la méthode des moindres carrés; *r*, coefficient de corrélation; *s*, écart-type; N, nombre de points.

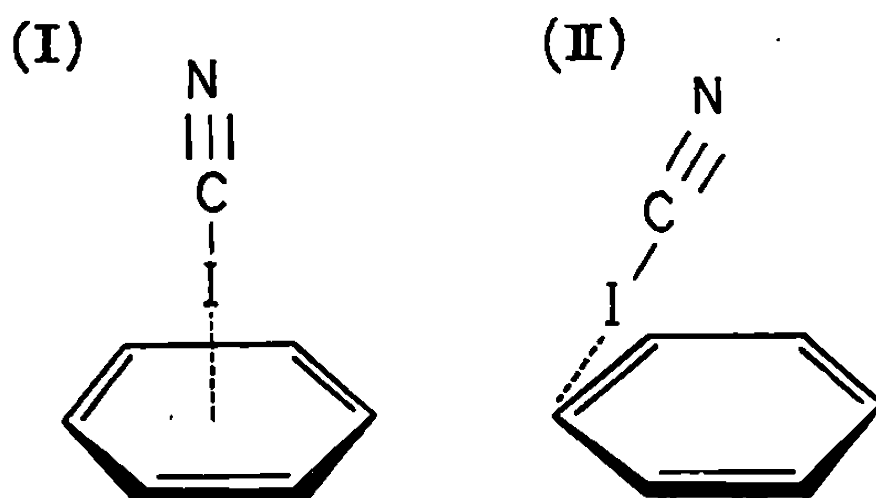
([c]) Corrélation obtenue avec σ_m (n° 7) et σ_p (n° 8) pour les substitutants suivants : H, 2-CH_3, 2-OCH_3, 2-Cl, 2-Br (n° 7); H, *o*-OCH_3, *o*-Cl et *o*-Br (n° 8).

ortho « anormal » — exaltation des effets inductif σ et de champ — et dans l'autre cas (n° 8, σ_p) un effet « normal » — proportionnalité des effets de substituant en ortho et en para. Les effets stériques des substituants étudiés sont donc faibles vis-à-vis de l'iodure de cyanogène, en dépit du fort rayon de Van der Waals de l'atome d'iode.

L'emploi de cette relation pour prévoir les sites de fixation d'acide de Lewis nous semble fructueux. Nous avons étudié la complexation de l'iodure de cyanogène avec le benzène, donneur π, et divers hydrocarbures benzéniques substitués par des groupements dont certains pouvaient se comporter comme des donneurs *n*, en mesurant la fréquence ν (C—I) de ICN dissous dans ces donneurs. Les variations de densité électronique π sous l'influence de substituants étant mesurées par σ_p ou $\Sigma\sigma_p$, si ICN se fixe sur les électrons π, les déplacements de la fréquence ν (C—I) vers les bas nombres d'onde doivent suivre régulièrement la basicité du noyau aromatique et l'on doit observer une relation linéaire entre $\Delta\nu - \Delta\nu_0 = \nu_0 - \nu$ et $\Sigma\sigma_p$

(ν étant la fréquence du vibrateur C—I dans un hydrocarbure benzénique substitué et ν_0 dans le benzène lui-même). Cette relation est vérifiée pour l'anisole, le parachloranisole, le bromobenzène, le chlorobenzène et l'orthobromotoluène qui se comportent donc comme des donneurs π, tandis que les fréquences observées pour la N, N-diméthylaniline ($\nu_0 - \nu = 48$ cm^{-1}) et pour le thioanisole ($\nu_0 - \nu = 34$ cm^{-1}) les désignent comme des donneurs *n*.

De plus, pour les complexes de bases π avec le phénol, Yoshida (8), constatant que le facteur $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ traduit mieux les variations de basicité du noyau aromatique différemment substitué que $\Sigma\sigma_p$, en conclut que le groupe O—H se place selon l'axe de symétrie d'ordre six du benzène, plutôt que sur un carbone particulier. Nous observons au contraire pour les complexes ICN-benzènes une corrélation très supérieure avec $\Sigma\sigma_p$. Ceci militerait plutôt en faveur de la structure (II) (9) pour la géométrie de ces complexes en solution.



(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) *Voir* par exemple, W. B. Person, R. E. Humphrey et A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 273.

(2) C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 1216.

(3) Th. L. Brown et M. Kubota, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4175.

(4) B. Susz, *Comptes rendus*, 248, série B, 1959, p. 2569.

(5) K. Purcell et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 919.

(6) C. Laurence et B. Wojtkowiak, à paraître.

(7) M. Charton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2033.

(8) E. Osawa, T. Kato et Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2803.

(9) L. J. Andrews et R. M. Keefer, *Molecular complexes in organic Chemistry*, Holden-Day, chap. III, 1964.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Adsorption de la pyridine sur les électrodes d'or par la méthode d'étude simultanée des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel.* Note (*) de Mlle **Monique Petit**, Mme **Nguyen Van Huong** et M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes capacité différentielle-potentiel de l'électrode d'or au contact de solutions de sulfate de potassium 0,2 M contenant différentes teneurs en pyridine ont été étudiées, une première interprétation en est donnée.

Les phénomènes d'adsorption des molécules de pyridine ont été étudiés en détail avec les électrodes de mercure [(1), (2)]. On n'observe pas dans ce cas, de désorption anodique de la pyridine, comme avec les substances tensioactives telles que les alcools aliphatiques. On attribue alors aux électrons π de l'hétérocycle l'interaction de la molécule avec la surface de l'électrode chargée positivement. Le système or-sulfate de potassium présentant des analogies avec le mercure en ce qui concerne les courbes capacité différentielle-potentiel (3), il nous a paru intéressant d'étudier sur l'électrode d'or l'adsorption de la pyridine et de comparer son comportement à celui du mercure, en particulier dans le domaine anodique.

La méthode de préparation des électrodes a été décrite précédemment (3), ainsi que la préparation des solutions (4). La pyridine de qualité « pour chromatographie » n'a subi aucune purification ultérieure. Les courbes capacité différentielle-potentiel sont enregistrées suivant une technique décrite précédemment (5). Il faut remarquer que cette méthode donne la capacité différentielle dans la plus grande partie du domaine de polarisation à l'exception de zones étroites de potentiel où interviennent des réactions d'adsorption ou de désorption. Toutes les courbes données ont été relevées dans une solution fortement agitée et désaérée par un barbotage d'argon U contenant de la pyridine à la pression partielle d'équilibre de la solution étudiée.

L'oscillogramme de la figure 1 représente l'enregistrement simultané, pour les deux sens de balayage des courbes capacité différentielle-potentiel C (V) (en tenant compte de la restriction formulée précédemment) et intensité-potentiel I (V). La courbe C(V) présente quatre pics groupés deux à deux dans le domaine de polarisation, chaque pic d'un groupe étant lié au sens de balayage; ceux du groupe anodique se situent l'un vers + 0,24 V (e. c. s.) (balayage cathodique) associé à la réduction des couches d'oxyde ou d'oxygène adsorbé, l'autre vers + 0,29 V (e. c. s.) (balayage anodique) dont l'origine n'est pas une réaction faradique décelable sur la courbe I (V); ceux du groupe cathodique se composent chacun, en fait, d'un pic principal et d'un pic secondaire séparés d'environ 0,12 V, les pics principaux sont à — 0,66 V (e. c. s.) (balayage cathodique) et — 0,65 V (e. c. s.) (balayage anodique), les pics de ce groupe ne sont

associés à aucune réaction faradique décelable sur la courbe I (V), le seul courant observable correspond au déplacement des charges provenant de la brusque variation de la capacité au moment du franchissement de la zone de potentiel où ils se produisent. La formation de couches d'oxyde ou d'oxygène adsorbé apparaît sur la courbe I (V) de + 0,7 V (c. c. s.) à + 1,2 V (c. c. s.), la vitesse de formation étant maximale à + 0,92 V (e.c.s.);

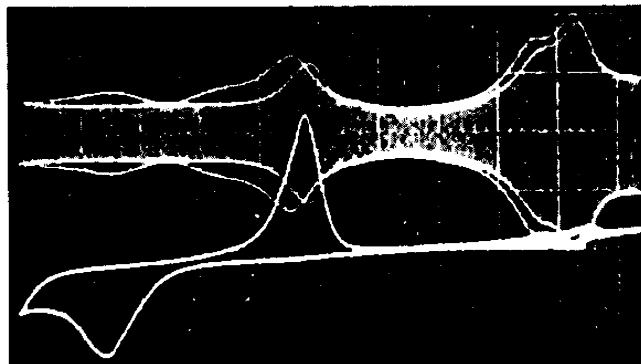


Fig. 1. — Courbes C (V) (*haut*) à 680 Hz et I (V) (*bas*), du système or-K_2SO_4 0,2 M, C_5H_5N $6,1.10^{-3}$ M. Vitesse de balayage : 80 mV.s^{-1}. Cycle photographié au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation.
0,2 V/carreau sur l'axe X, bord gauche du cadre à + 1,2 V (c. c. s.).
Courbe C (V) : 11,7 μF.cm^{-2}/carreau crête à crête.
Courbe I (V) : 10,7 μA.cm^{-2}/carreau, courant de réduction porté suivant le sens positif de l'axe Y.

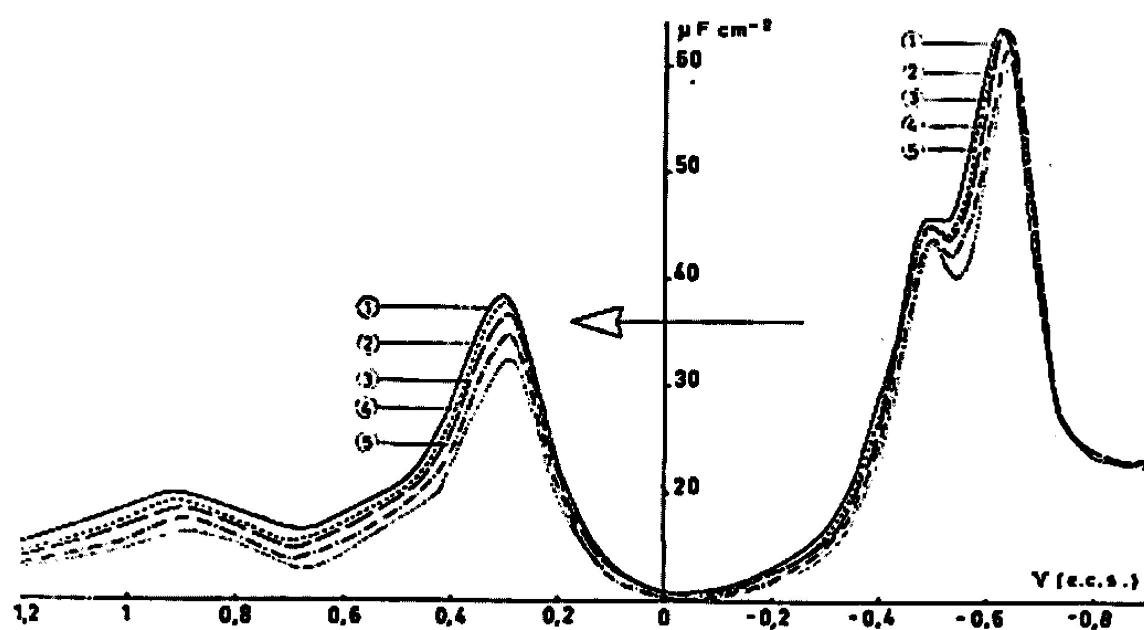


Fig. 2. — Influence de la vitesse de balayage sur la courbe C (V) à 130 Hz du système or-K_2SO_4 0,1 M, C_5H_5N $6,1.10^{-3}$M., balayage anodique.
1 : 160 mV.s^{-1}; 2 : 120 mV.s^{-1}; 3 : 80 mV.s^{-1}; 4 : 60 mV.s^{-1}; 5 : 40 mV.s^{-1};

sur la courbe C (V), simultanément, on observe une légère variation de la capacité passant par une valeur maximale à + 0,9 V (e. c. s.). La quantité d'électricité correspondant à la réduction des couches d'oxygène adsorbé est de 510 ± 20 μC.cm^{-2}, elle ne s'écarte pas de façon significative de celle mesurée lorsque l'électrode se trouve au contact d'une solution ne contenant pas de pyridine. On remarque cependant que, dans les mêmes conditions de balayage, la capacité mesurée sur l'oxyde en

présence de pyridine (12 à 14 $\mu F.cm^{-2}$) est toujours inférieure à celle mesurée sur l'électrode oxydée au contact d'une solution ne contenant pas de pyridine (18 $\mu F.cm^{-2}$).

Il est important de s'assurer que les courbes C (V), relevées au cours d'un balayage correspondent à l'équilibre d'adsorption en tout point de la courbe. La figure 2 montre que les courbes C (V), en première approximation, sont indépendantes de la vitesse de balayage lorsque celle-ci varie de 40 à 160 $mV.s^{-1}$ et que les variations de potentiel des pics ne sont pas supérieures aux erreurs de mesure. Les principales modifications portent sur la séparation entre les pics cathodiques et sur la hauteur du pic anodique.

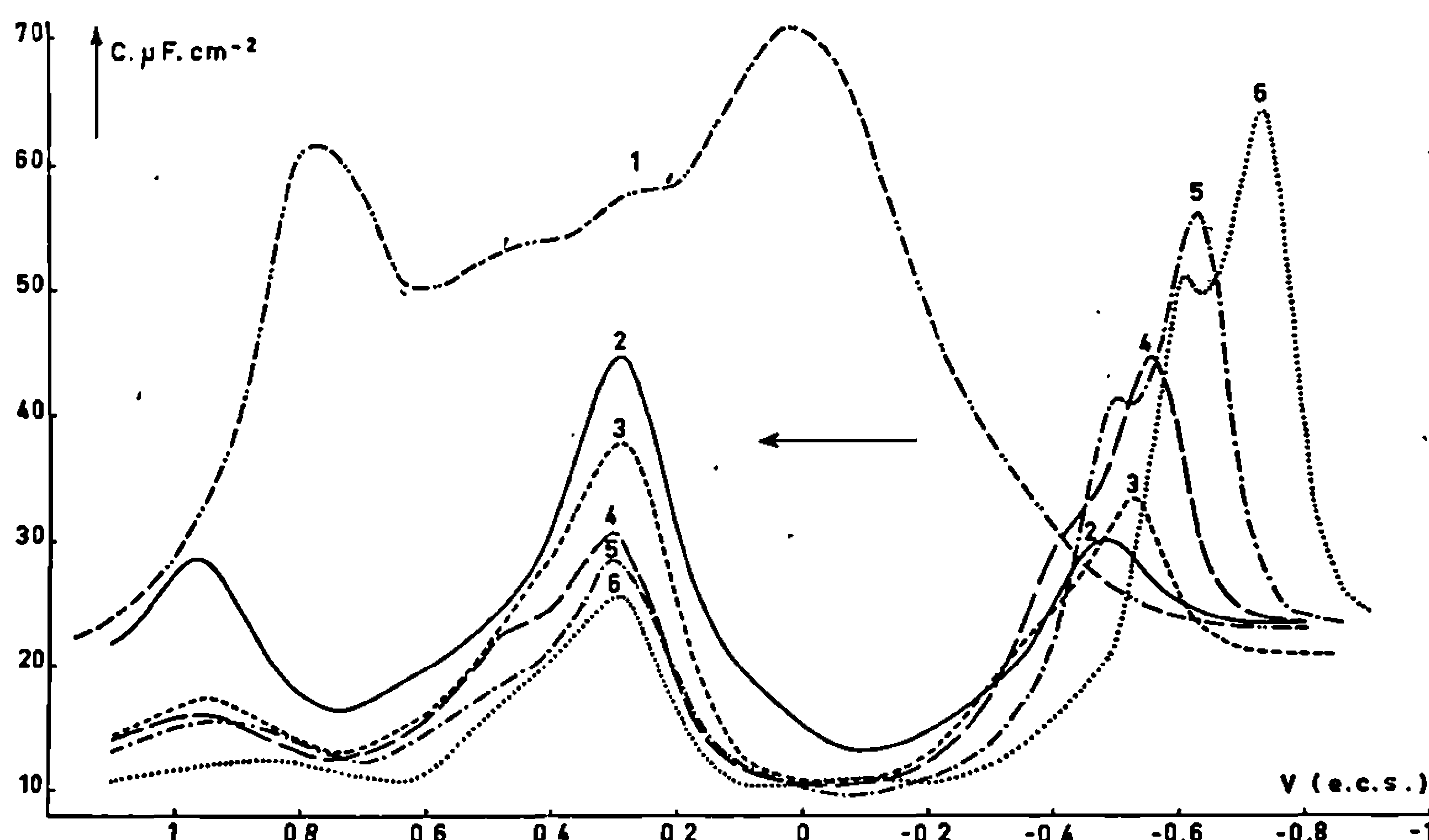


Fig. 3. — Courbes C (V), à 380 Hz, du système or-K_2SO_4 0,2 M, C_5H_5N (*c*) avec : 1 : $c = 0$; 2 : $c = 1,2.10^{-4}$M; 3 : $c = 6,1.10^{-4}$M; 4 : $c = 1,2.10^{-3}$M; 5 : $c = 6,1.10^{-3}$M; 6 : $c = 6,1.10^{-2}$M.

La figure 3 va nous permettre d'interpréter partiellement les courbes C (V) obtenues pour différentes concentrations en pyridine en les comparant à celle de l'électrode d'or au contact de l'électrolyte support. Nous ne considérons ici que le balayage anodique. A l'extrémité cathodique — 0,9 V (e. c. s.) toutes les courbes tendent vers la même valeur de capacité (23 $\mu F.cm^{-2}$), ceci permet de supposer que la pyridine comme dans le cas du mercure, se trouve désorbée de la surface.

Les pics cathodiques qui ont certaines des principales caractéristiques des pics d'adsorption observées avec le mercure — même sens de variation de leur hauteur et de leur potentiel avec la concentration en pyridine — peuvent être interprétés comme des pics d'adsorption, ce que confirme la valeur de 10 à 11 $\mu F.cm^{-2}$ qu'atteint la capacité une fois les pics franchis. Le potentiel du pic anodique est indépendant de la concentration en pyridine + 0,29 V (e. c. s.) et sa hauteur est d'autant plus élevée que la concentration est plus faible. Il ne peut pas être attribué à la désorption

de la pyridine puisque, du côté anodique de ce pic, la capacité retrouve une valeur peu élevée (12 à 14 μF.cm^{-2}) incompatible avec la valeur de la capacité obtenue au même potentiel +0,7 V (e. c. s.) sur le métal nu (courbe 1).

Il semble donc que la pyridine reste adsorbée au moins jusqu'à la formation de l'oxyde superficiel, ce que confirmeraient les importantes modifications cinétiques qu'on observe en comparant les courbes I (V) d'une électrode d'or au contact d'une solution de sulfate de potassium (3) à celles du système contenant de la pyridine, même à l'état de traces.

Le tableau ci-dessous résume les variations du potentiel E_p du pic cathodique principal relevé sur la figure 3 en fonction de la concentration molaire c en pyridine, il contient en plus le résultat pour la concentration 0,61 M. On en déduit une relation linéaire entre $\log c$ et E_p, E_p variant de 0,1 V quand la concentration varie d'un facteur 10.

c	0,61.	$6,1.10^{-2}$.	$6,1.10^{-3}$.	$1,23.10^{-3}$.	$6,1.10^{-4}$.	$1,23.10^{4}$.
$E_p \pm 0,01$	—0,83	—0,73	—0,64	—0,56	—0,53	—0,48

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) L. D. Klyukina et B. B. Damaskin, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, n° 6, 1963, p. 1022.
(2) B. B. Damaskin, A. A. Survila, S. Ya. Vasina et A. I. Fedorova, *Elektrokhimiya*, 3, n° 7, 1967, p. 825.
(3) M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.
(4) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889.
(5) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interprétation de l'effet d'un élément étranger sur les phénomènes de restauration observés au-dessus de 78°K dans l'aluminium irradié aux neutrons ou aux électrons.* Note (*) de Mme **Colette Dimitrov-Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons précédemment proposé un modèle théorique permettant d'interpréter les courbes de restauration que nous avions déterminées pour quelques alliages dilués d'aluminium, irradiés dans un flux de neutrons rapides, à 78°K (Al-Mg, Al-Cu, Al-Ag) (1). Dans cette note, nous nous proposons de montrer que ce modèle permet d'expliquer les résultats obtenus après irradiation aux neutrons ou aux électrons, sur des alliages contenant d'autres éléments d'addition. Notre discussion sera limitée aux phénomènes de restauration étudiés au-dessus de 78°K par mesure de résistivité électrique.

Dans l'aluminium pur, la majorité des défauts créés à 78°K par irration aux neutrons guérit au stade III entre 165 et 300°K; l'amplitude du stade II reste faible. La présence d'un élément d'addition dans le métal irradié produit un excès supplémentaire de résistivité, qui peut être attribué à un piégeage par les atomes étrangers de défauts mobiles à la température d'irradiation. Au cours de recuits isochrones, cet excès s'élimine, suivant la nature de l'élément, soit au stade II, soit au stade III (1).

Notre modèle permet d'expliquer ce comportement en considérant que les défauts piégés sont de nature interstitielle et que la force d'interaction entre les interstitiels et les atomes étrangers est de nature élastique. Nous avons admis jusqu'à présent, que cette force pouvait être reliée aux différences de rayon atomique entre l'élément d'addition en solution solide et le métal de base. Si le rayon de l'atome étranger est plus grand ou sensiblement le même que celui de l'aluminium (cas du magnésium ou de l'argent), les interstitiels faiblement piégés sont relâchés et s'éliminent à des températures relativement basses : cette libération provoque l'apparition d'un stade II. Si le rayon est plus petit (cas du cuivre), le dépiégeage ne peut se produire qu'à des températures supérieures.

Le rayon atomique de l'élément d'addition (égal à la demi-distance interatomique) considéré ci-dessus n'est pas le meilleur critère permettant de classer les forces d'interaction entre interstitiels et atomes étrangers. En effet, ceux-ci peuvent cristalliser dans des structures différentes de celle de l'aluminium. On peut envisager d'autres paramètres tels que : le rayon de Seitz, défini à partir du volume atomique de l'élément d'addition; le rayon métallique, déterminé par Linus Pauling pour un indice de coordination égal à 12 (ce rayon paraît être un paramètre plus valable que les précédents, car la coordinence 12 est celle de l'aluminium où l'élément étranger se trouve en solution solide); le «rayon effectif», calculé d'après la variation expérimentale du paramètre réticulaire de la solution solide en fonction de la concentration du soluté (ce rayon semble

devoir représenter le mieux les distorsions introduites dans le réseau par l'élément d'addition); le rayon ionique (ce rayon ne paraît pas convenir, car il est calculé pour des ions métalliques dans des composés ioniques, c'est-à-dire pour des structures électroniques différentes de celles d'un métal).

TABLEAU.

	Augmentation du stade II après irradiation aux neutr.	électr.	Variation Δa du paramètre de la solution solide Å/at %. [10].	Rayon effect. r_{eff} (Å) (*).	Rayon de Seitz r_0 (Å) (**).	Rayon métal. r_{12} (Å) (***)[11].	Rayon atom. r (Å). [11].	Rayon ionique et valence [12].
Sn..	Oui [7]	–	+0,0185	2,084	1,862	1,623	1,51	0,71 IV
Mg..	Oui [1], [4]	Oui [5]	+0,00364	1,559	1,770	1,598	1,60	0,66 II
Ga..	–	Oui [5]	+0,00141	1,480	1,672	1,404	1,215	0,62 III
Ge...	–	Oui [6]	+0,00138	1,479	1,751	1,444	1,22	0,53 IV
Ag..	Oui [1], [4]	Non [5]	+0,0005	1,447	1,597	1,442	1,44	1,26 I
Al...	–	–	–	1,429	1,583	1,429	1,43	0,51 III
Li...	Oui [9]	–	—0,00028	1,420	1,728	1,549	1,515	0,68 I
Zn...	Oui [4]	Oui [3], [9]	—0,00068	1,406	1,537	1,339	1,33	0,74 II
Si...	Oui [8]	–	—0,00106	1,392	1,684	1,375	1,175	0,42 IV
Cu...	Non [1], [4]	Non [6]	—0,00496	1,255	1,413	1,276	1,275	0,96 I
Mn..	Non [4]	–	—0,005	1,253	1,428	1,268	1,12	0,80 II

(*) Rayon effectif $r_{eff} = r_{Al} + (100\sqrt{2}/4)\,\Delta a$.
(**) Rayon de Seitz $r_0 = [(3/4\pi)\Omega]^{1/3}$ (Ω, volume atomique).
(***) Rayon métallique calculé par Linus Pauling pour l'indice de coordination : $n = 12$.

Le tableau donne les valeurs des différents rayons, pour un certain nombre d'éléments dont l'effet sur la restauration de l'aluminium, irradié aux neutrons ou aux électrons à 4,2 ou 78°K, a été étudié. Le classement par valeur décroissante du « rayon effectif » permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés au-dessus de 78°K. Les éléments d'addition se partagent en deux groupes :

1° ceux qui ont un « rayon effectif » supérieur à celui de l'aluminium (Sn, Mg, Ga, Ge, Ag) ou inférieur mais très voisin (Li, Si, Zn) $[(r_{eff} - r_{Al})/r_{Al} \geqq -2,6\ \%]$ produisent l'apparition d'un stade II important. Ces atomes introduisent dans le réseau des contraintes de compression ou de faibles contraintes de dilatation et par suite interagissent faiblement avec les interstitiels [5];

2° ceux dont le « rayon effectif » est nettement inférieur à celui de l'aluminium (Cu, Mn) $[(r_{eff} - r_{Al})/r_{Al} \leqq -12\ \%]$ provoquent une augmentation du stade III. Dans ce cas les atomes étrangers créent dans le réseau des contraintes de dilatation et piègent fortement les interstitiels qui ne sont plus libérés à basse température. Seuls, les résultats obtenus par Garr et Sosin sur des alliages d'argent irradiés aux électrons sont en désaccord avec notre interprétation, mais leurs échantillons ont présenté

une restauration anormale aux températures de recuits supérieures au stade II ([5]).

La comparaison des rayons de Seitz et des rayons métalliques, comme celle des « rayons effectifs », permet de classer les éléments d'addition en deux catégories d'après leur influence sur le stade II, mais l'ordre du classement est légèrement modifié à l'intérieur de chaque groupe. Par contre, si nous considérons les valeurs des rayons atomiques, il n'est pas possible d'expliquer l'existence du stade II dans les alliages contenant du silicium, du gallium ou du germanium (rayons atomiques inférieurs à celui du cuivre). Enfin, aucune corrélation ne peut être établie entre les valeurs des rayons ioniques et l'apparition du stade II.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

([1]) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1923.
([2]) R. R. Hasiguti, *J. Phys. Soc. Jap.*, 15, 1960, p. 1807.
([3]) A. Sosin et L. H. Rachal, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 2238.
([4]) S. Ceresara, T. Federighi et F. Pieragostini, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 152.
([5]) K. R. Garr et A. Sosin, *Phys. Rev.*, 162, 1967, p. 669.
([6]) C. L. Snead Jr et P. E. Shearin, *Phys. Rev.*, 140, n° 5 A, 1965, p. 1781.
([7]) S. Ceresara, T. Federighi et F. Pieragostini, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 893.
([8]) S. Ceresara, T. Federighi et F. Pieragostini, *Phys. Stat. Soi.*, 11, 1965, p. 779.
([9]) J.-C. Pissavy, E. Bonjour, J. Hillairet et J. Delaplace, 10e *Colloque de Métallurgie*, Presses Universitaires de France, 1966, p. 17.
([10]) *Structure Reports*, 19, 1955, p. 16, 22, 28, 31, 34 et 44; 11, 1947-1948, p. 19 et 20; 12, 1949, p. 15; 13, 1950, p. 6.
([11]) A. Taylor, *X Ray Metallography*, John-Wiley fils, New-York et Londres, p. 334 et 340.
([12]) L. H. Ahrens (d'après L. Pauling), *Geochem. et Cosmochem. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Sur l'obtention de nickel de haute pureté par électrolyse après purification par la chromatographie d'échange d'ions.* Note (*) de MM. **Vu Quang Kinh** et **Mario Nardin**, transmise par M. Georges Chaudron.

La chromatographie d'échange d'ions se révélait très efficace dans la purification poussée du fer ([1]). Nous montrons dans cette Note qu'elle l'est également dans la purification du nickel. Ce procédé permet en particulier, d'éliminer des traces d'impuretés du nickel qui migrent mal par fusion de zones tels que le cobalt, le fer et le cuivre.

Des recherches effectuées au Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry, ont montré que certaines propriétés du nickel comme la température de recristallisation, la résistivité électrique et les caractéristiques magnétiques, sont très sensibles à la pureté du métal [([2]), ([3])]. Le nickel destiné à ces études était purifié dans notre laboratoire par la fusion de zone. Cette technique n'a pas permis d'éliminer le cobalt, le fer et le cuivre. En effet, le cobalt ne migre pas tandis que les déplacements du fer et du cuivre restent très faibles après plusieurs passages de fusion de zone ([4]). Nous nous sommes donc proposés de purifier le nickel par la chromatographie d'échange d'ions, méthode qui a donné de bons résultats dans le cas du fer ([1]).

Le principe de cette purification consiste à séparer de la solution de chlorure de nickel, les impuretés ayant une faible constante d'élution ([5]) par une fixation sélective sur résine échangeuse d'anions en milieu chlorhydrique. Dans ce milieu la solubilité du nickel varie fortement avec la molarité d'acide de la solution ([6]). Nous avons déterminé à la température ambiante, la concentration en nickel dans des solutions saturées de chlorure de nickel en milieu chlorhydrique de différentes molarités. Les résultats montrent que la solubilité de Ni(II) décroît rapidement lorsque la concentration en HCl augmente (*fig.* 1).

Lorsqu'on fait passer dans une colonne de résine « Dowex 1-X 8 », une solution de Ni(II) en milieu HCl 9M, les éléments ayant une faible constante d'élution sont retenus dans la résine. Tel est le cas de Cu(II), Co(II), Fe(III), Cr(VI), Mo(VI), W(VI), U, V(V), Zn(II), Ga(III), Sn et Sb. Le nickel sous la forme Ni(II) est entraîné dans l'effluent ainsi que les éléments ayant une constante d'élution relativement élevée.

Nous avons établi le chromatogramme de la purification en représentant la progression des éléments le long de la colonne de résine, en fonction du temps t (*fig.* 2). Nous avons montré ([1b]) que cette progression est exprimée par l'équation $d = \mathrm{ED}t/\mathrm{A}$, E est la constante d'élution de l'élément considéré; D, le débit de la solution sensiblement constant; A, la section de la colonne. A une longueur donnée L du lit de résine, correspond un volume maximal de la solution à purifier, qui est inférieur au volume de

rétention théorique V_r. On a

$$V_r = Dt_{0A} = AL\left(\frac{1}{E_i} - \beta\right), \qquad \text{d'où} \qquad V_r = \lambda_i AL,$$

E_i et λ_i sont respectivement la constante d'élution et le cœfficient de partage de l'impureté; β, la fraction d'espace interstitiel se trouvant entre les grains de résine. Sur le chromatogramme de la figure 2, les éléments dont les droites représentatives se situent au-dessus du point I, restent fixés dans la résine après la sortie de Ni(II).

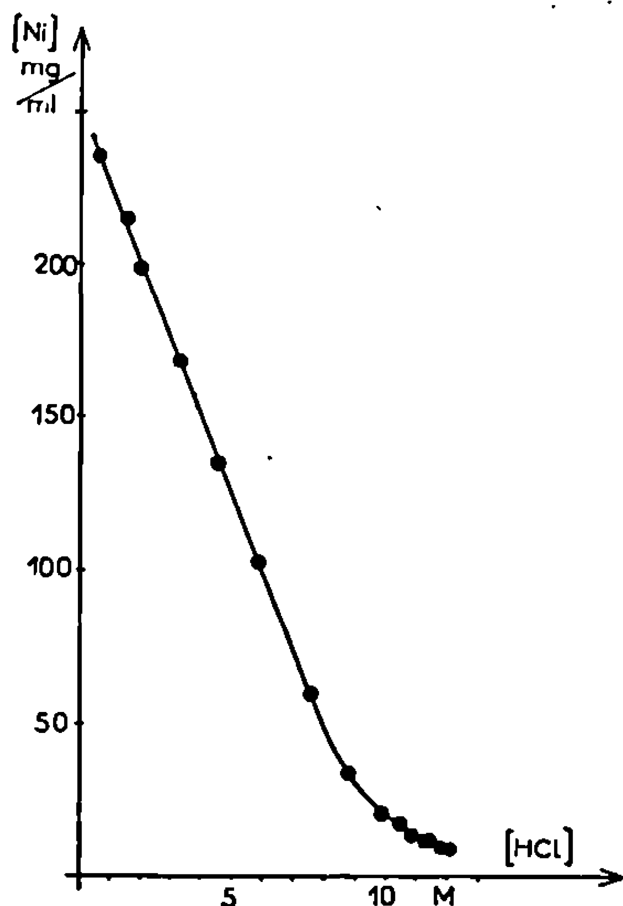


Fig. 1. — Variation de la solubilité de Ni (II) en fonction de la concentration en HCl.

La solution effluente de chlorure de nickel, séparée de son excès d'acide, convient à l'électrolyse [7]. Cette opération s'effectue dans des conditions analogues à celles relatives à l'électrodéposition du fer [1b].

Les dépôts électrolytiques de nickel purifié ont été soumis à l'analyse par radioactivation à la pile atomique et par étude du spectre du rayonnement γ [8]. Le tableau I donne les résultats d'analyse avant et après la purification par échange d'ions, ainsi que du nickel purifié par fusion de zone à 22 passages. Ce tableau montre qu'après la fusion de zone, les

TABLEAU I.

	Nickel initial (d'origine carbonyle).	Après fusion de zone. Nickel ZF 22 C [4].	Après échange d'ions. Un passage de colonne.	Après échange d'ions. Deux passages de colonne.
Cobalt	7,9	5,3–7,8	$\leq$ 0,1	$\leq$ 0,1
Fer	93	93–102	9,1	3,5
Cuivre	37–60	12–14	0,46	0,12
Molybdène	–	0,02	$\leq$ 0,05	$\leq$ 0,05
Tungstène	–	0,01	0,005	$\leq$ 0,001
$\rho_{20°3\,K}/\rho_{294°K} \times 10^4$	70	50	36	30

teneurs en cobalt et en fer restent sensiblement les mêmes, celle en cuivre est peu diminuée. Par contre, ces teneurs sont nettement abaissées dans les échantillons de nickel échangé. Nous y figurons également le rapport de résistivité $\rho_{20,3°K}/\rho_{294°K}$ qui indique le degré de pureté globale de chaque nickel. Le nickel échangé à 1 passage de colonne paraît ainsi plus pur que le nickel de zone fondue à 22 passages ZF 22 C.

Nous avons également obtenu de bons résultats en opérant l'échange d'ions avec une solution de chlorure de nickel neutre et très concentrée. En effet, dans une telle solution, les différents éléments existent aussi sous

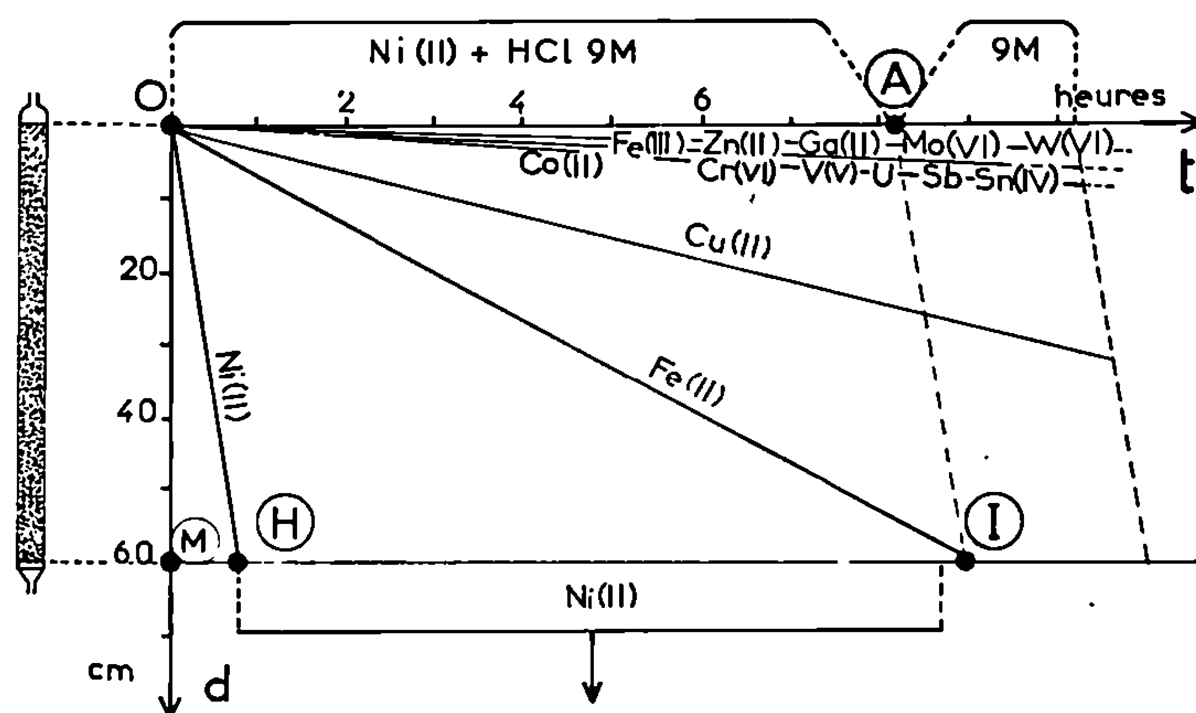


Fig. 2. — Chromatogramme représentant la progression de divers éléments dans la résine en fonction du temps.

forme de complexes anioniques chloro-métalliques, comme en milieu acide concentré. Nous indiquerons, dans une prochaine publication, les résultats favorables obtenus en milieu neutre.

En conclusion, le nickel obtenu par électrolyse après purification par échange d'ions est de haute pureté, en particulier vis-à-vis des éléments migrant mal par fusion de zone. Nous avons ainsi résolu un problème analogue à celui qui s'est posé dans la purification du fer ([1]).

(*) Séance du 18 décembre 1967.

([1]) Vu Quang Kinh, (*a*) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6907; 262, série C, 1966, p. 204; (*b*) *Colloque international sur le fer de très haute pureté*, C. N. R. S., Paris, septembre 1966 (à paraître dans *Mém. scient. Rev. Métal.*, 1967).

([2]) B. Dubois et O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 61, 1964, p. 805; *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 433.

([3]) P. Merklen et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 967.

([4]) B. Dubois et A. M. Wache, *Rev. Nickel*, 30, n° 6, 1964, p. 157; B. Dubois, *Thèse Docteur ès sciences*, Paris, 1966 (tableaux III, IV et V).

([5]) K. A. Kbauss et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 9; 74, 1952, p. 843; 75, 1953, p. 1460; *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Genève, 7, 1956, p. 113.

([6]) H. W. Foote, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 663.

([7]) W. A. Wesley et J. W. Carey, *Trans. El. Chem. Soc.*, 75, 1939, p. 209; *J. El. Chem. Soc.*, 103, 1956, p. 296.

([8]) N. Deschamps, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1966.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la dissolution partielle du graphite diffus dans l'austénite.* Note (*) de M. ABDERRAHMAN BENABDERRAZIK, présentée par M. Georges Chaudron.

Le graphite diffus ([1]) formé par maintien à 716°C (domaine $\alpha + Fe_3C$) d'un alliage Fe-C-Si à 1 % de carbone et 2 % de silicium à partir de germes précréés par un revenu prolongé de sa structure martensitique à 420°C ([2]), se dissout partiellement dans l'austénite lorsqu'on maintient l'alliage à 900°C (domaine γ).

La comparaison des micrographies 1, 2 et 5 met clairement en évidence le phénomène. Elles ont été obtenues toutes les trois sur l'alliage ayant d'abord subi une trempe étagée martensitique 900°C → 0°C → — 196°C puis un maintien de 24 h à 420°C, ce qui, dans le cas d'un alliage aussi riche en silicium ([3]), est suffisant pour créer des germes actifs à 716°C ([2]). Le maintien de graphitisation de 48 h à 716°C a été effectué en atmosphère d'argon.

La micrographie 1, prise sur une surface polie à la poudre de diamant de 0,2 μ, puis attaquée très légèrement au nital, met en évidence de fines particules de graphite très dispersées dans une matrice dont la nature ferritique est démontrée par la valeur de sa dureté Vickers, $H_v = 130$ kg/mm². Le nombre de particules de graphite est de l'ordre de 16 000 par millimètre carré.

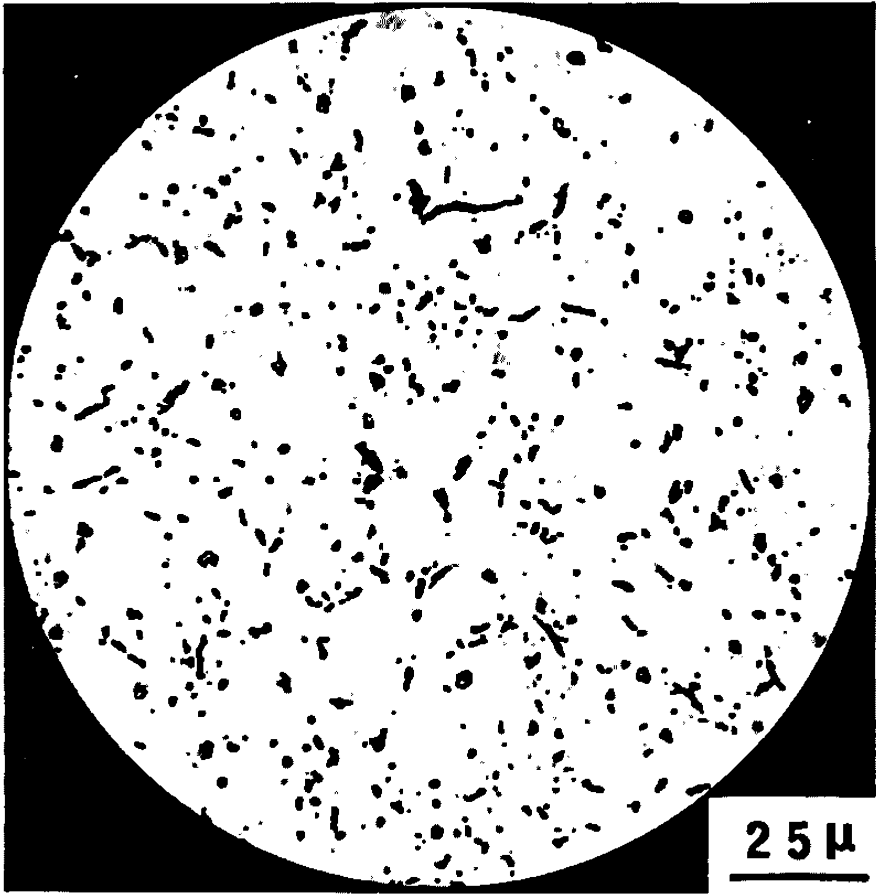
La micrographie 2, représente le même alliage après un maintien isotherme sous vide moléculaire de 5 h à 900°C. On voit que les particules de graphite les plus fines (*fig.* 1 et 2) se sont dissoutes entièrement et que les plus grosses se sont affinées et régularisées par dissolution préférentielle de leurs extrémités les plus fines. La comparaison des micrographies 1 et 2 avec la micrographie 3 obtenue, dans les mêmes condi-

EXPLICATION DES PLANCHES.

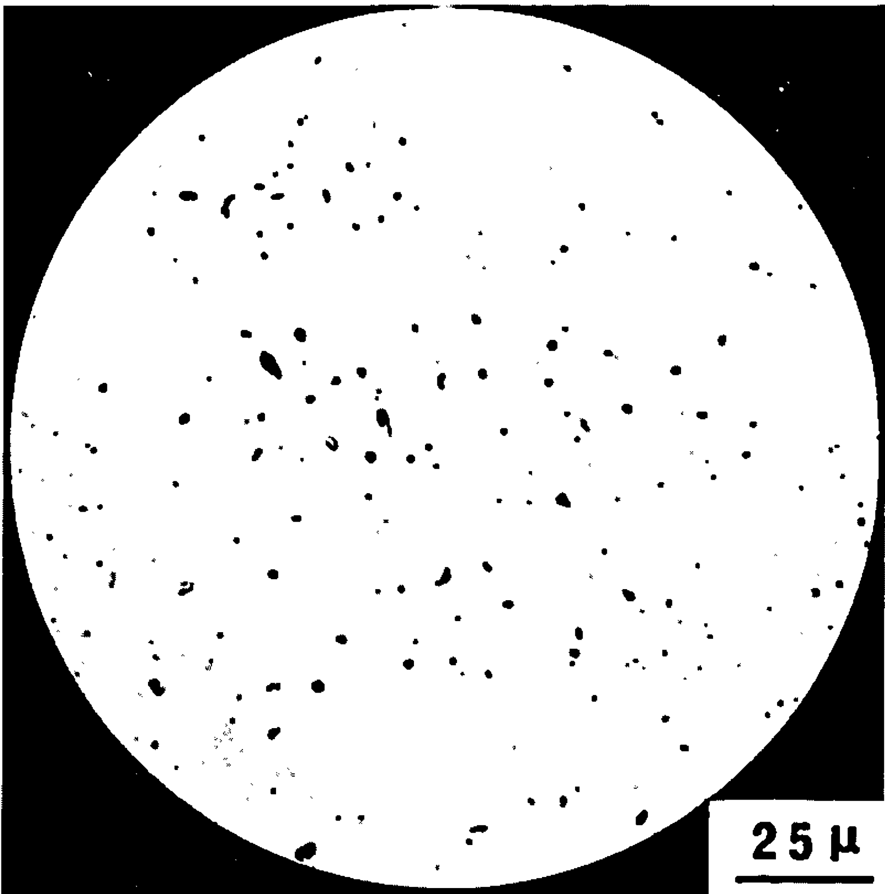
Micrographie 1. — Alliage Fe-C-Si à 1 % de carbone et 2 % de silicium, ayant subi une trempe étagée 900°C → 0°C → — 196°C, puis maintenu 24 h à 420°C [([2]), ([3])] (création de germes) et 48 h à 716°C. Polissage au diamant de 0,25 μ; très légère attaque au nital à 4 %. (G × 500.)

Micrographie 2. — Même alliage maintenu 5 h sous vide à 900°C; polissage au diamant de 0,25 μ; pas d'attaque chimique. (G × 500.)

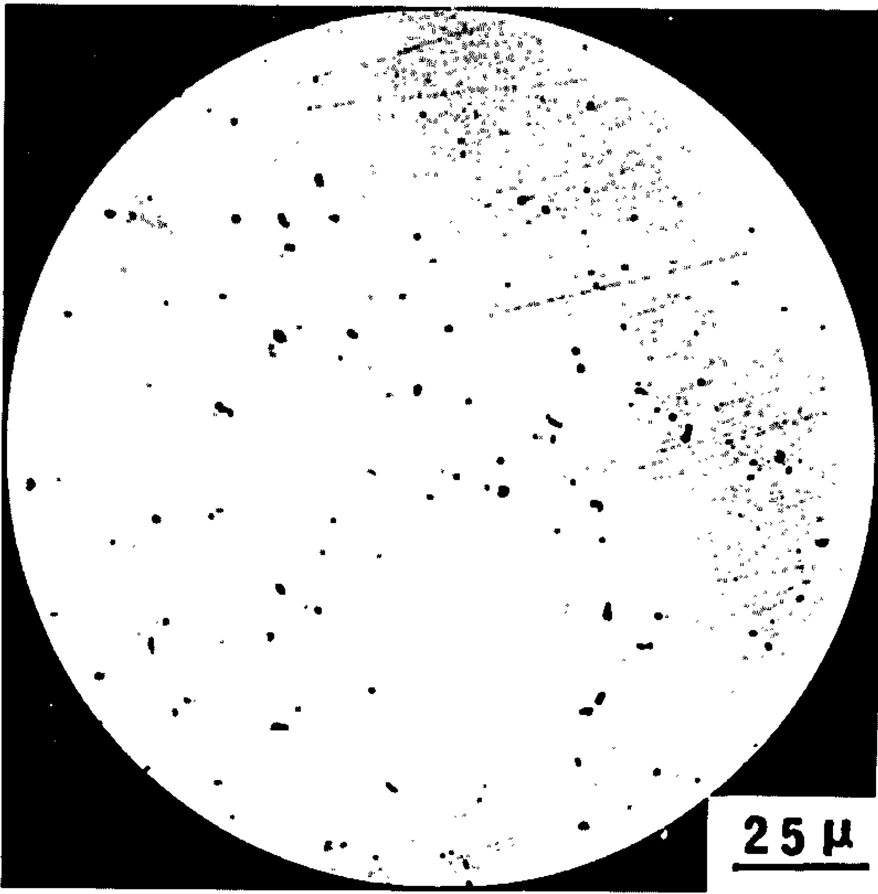
Micrographie 3. — Même alliage maintenu 24 h sous vide à 900°C; polissage au diamant de 0,25 μ; pas d'attaque chimique. (G × 500.)



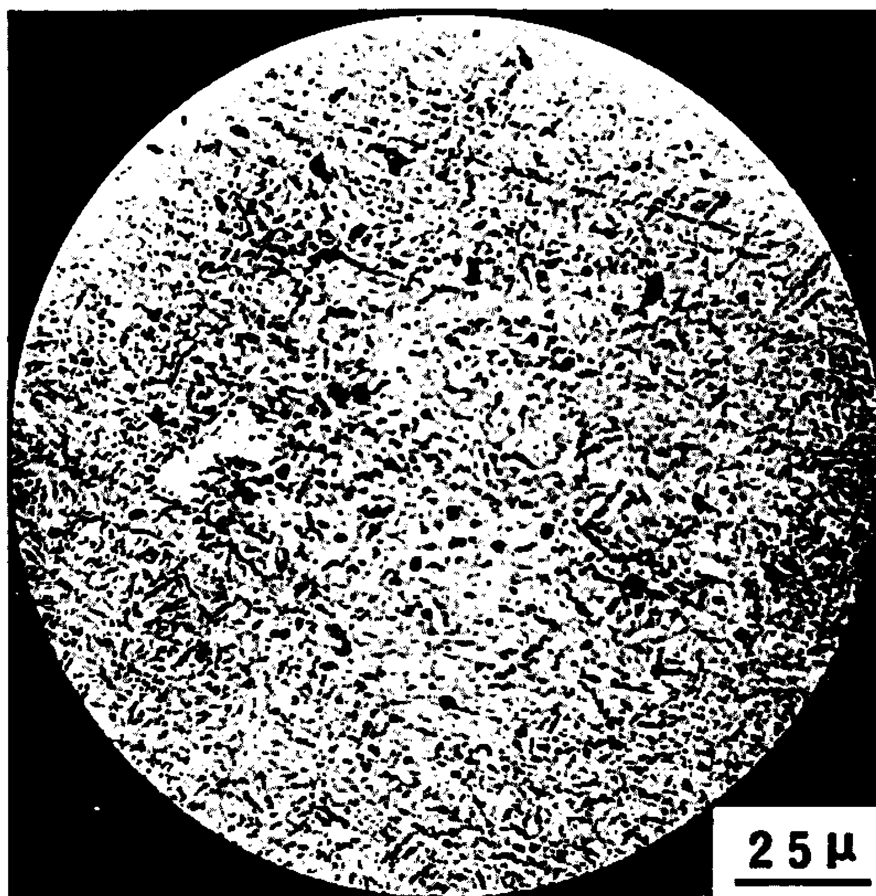
1



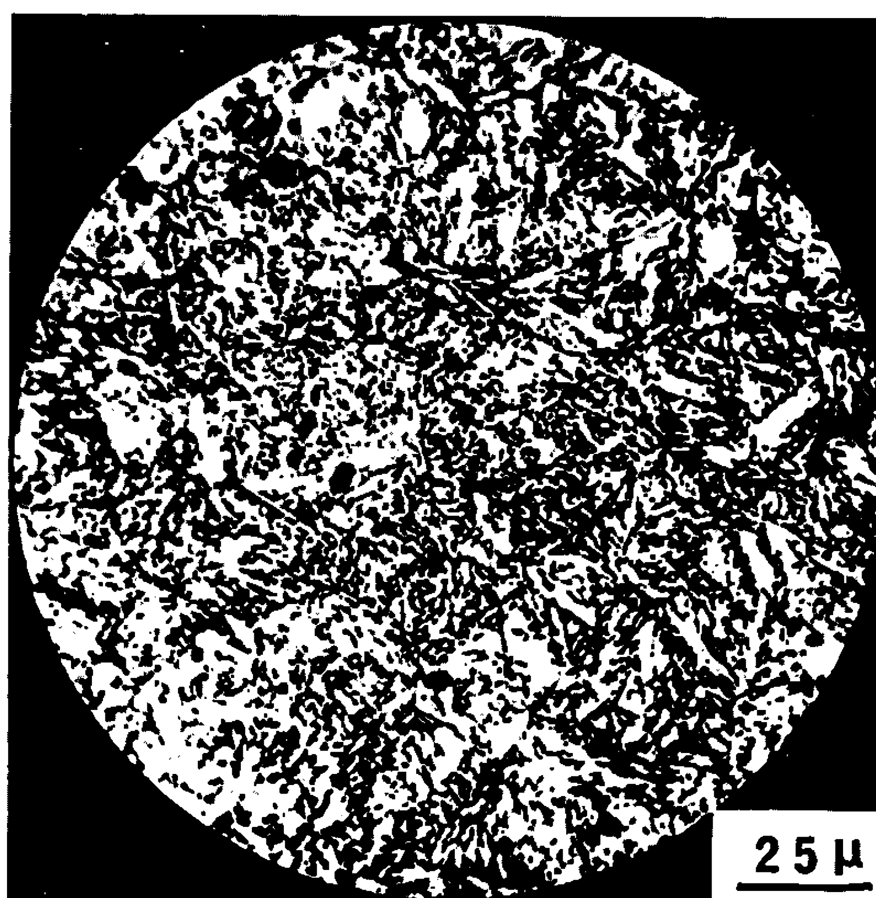
2



3



4



5

Micrographie 4. — Alliage dans le même état que pour la n° 2, trempé à 0°C, poli au diamant de 0,25 μ, puis légèrement attaqué au nital à 4 %. (G × 500.)

Micrographie 5. — Alliage dans le même état que pour la n° 3, trempé à 0°C, poli au diamant de 0,25 μ, attaqué au nital. (G × 500.)

tions, après maintien isotherme sous vide de 24 h à 900°C, montre que la dissolution du graphite est très importante.

Cependant, la première idée qui vient à l'esprit est que le maintien à 900°C sous vide peut entraîner une décarburation partielle de l'alliage. Les micrographies 4 et 5 montrent qu'il n'en est rien.

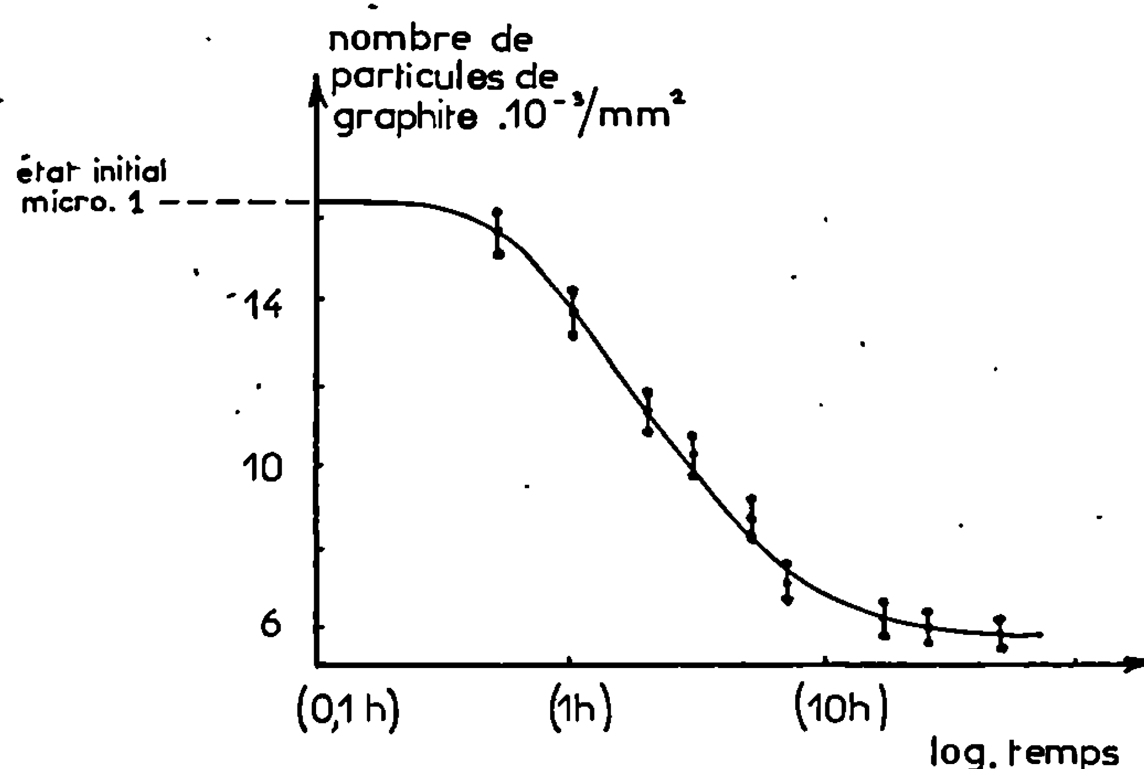


Fig. 1. — Variations, en fonction de la durée de maintien à 900°C (domaine γ), du nombre de particules de graphite, dans l'alliage Fe-C-Si à 1 % de carbone et 2 % de silicium après : une trempe étagée 900° C → 0°C → 196°C ; maintien de 24 h à 420°C, de 48 h à 716°C (en atmosphère d'argon) et maintien de durée variable sous vide à 900°C.

Une légère attaque au niral effectuée sur l'alliage pris dans les états représentés sur les micrographies 2 et 3 puis trempé dans l'eau à 0°C met en évidence une matrice austénito-martensitique d'autant plus nette que la dissolution du graphite est plus avancée (micrographies 4 et 5). La dureté Vickers atteint alors une valeur de 900 kg/mm² qui confirme que la matrice austénitique, stable à 900°C, s'est considérablement enrichie en carbone.

Une étude quantitative menée dans des conditions opératoires analogues nous a permis de tracer la courbe de la figure 1 qui représente les variations du nombre de particules de graphite en fonction de la durée de maintien de l'alliage à 900°C, dans le domaine γ. Les comptages de particules ont été effectués selon la méthode décrite dans une précédente Note ([2]). L'erreur statistique est toujours inférieure à ± 2,5 %.

On voit que le nombre de particules dissoutes tend vers une limite atteinte un peu au-delà de 10 h de maintien et que la fraction dissoute est alors de l'ordre des 2/3 du nombre initial de particules.

Il faut noter qu'une dissolution du graphite se manifeste encore dans des alliages de type fonte, non homogénéisables en γ, pris dans l'état brut de coulée [3].

Brown et Hawkes [4] d'une part, Wilcock [5], de l'autre, avaient fait des observations analogues qu'ils ont interprétées par une simple coalescence du graphite.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) J. Pomey, *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 638 et 725.
(2) A. Benabderrazik et R. Faivre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1231.
(3) A. Benabderrazik, *Thèses*, Nancy, 1966.
(4) B. F. Brown et M. F. Hawkes, *Trans. Amer. foundrymen's Soc.*, 59, 1951, p. 181.
(5) J. Wilcock, *Springs School*, University of Birmingham, 1955.

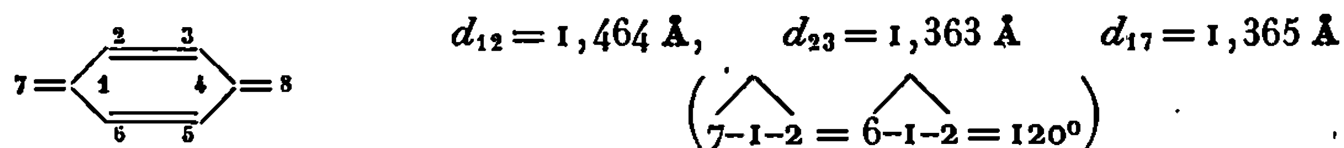
(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy, associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude, par la méthode de Pariser-Parr-Pople, du spectre électronique du paraxylylène.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre des études théoriques entreprises sur les dérivés à structure *p*-quinonique [(1), (2), (3), (4)], nous avons été conduit à appliquer la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [(5), (6)] au calcul des énergies associées aux états monoexcités, singulets et triplets, du *p*-xylylène.

En l'absence de données structurales, nous avons, dans un premier stade, déterminé la longueur des diverses liaisons carbonées par itération sur les indices de liaison correspondants suivant une méthode empirique précédemment décrite et éprouvée [(3), (4)].

La géométrie suivante a ainsi été retenue (molécule supposée plane de symétrie D_{2h}) :



$d_{12} = 1{,}464$ Å, $d_{23} = 1{,}363$ Å $d_{17} = 1{,}365$ Å

$(\widehat{7\text{-}1\text{-}2} = \widehat{6\text{-}1\text{-}2} = 120^\circ)$

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la méthode Pariser-Parr-Pople dans l'approximation du recouvrement nul. Nous avons supposé constante la contribution des intégrales de pénétration à la valeur des éléments diagonaux de la matrice du champ autocohérent; le fait qu'à chaque atome du système conjugué aboutissent autant de liaisons de même type (deux liaisons simples et une liaison double) (4) et la très faible valeur de l'affinité électronique de l'orbitale $2p\pi$ de l'atome de carbone (0,03 eV) [(7), (8)] justifient d'ailleurs cette hypothèse.

Les intégrales de cœur associées aux différentes liaisons chimiques ont été évaluées à partir de la relation précédemment établie (1) de façon à rendre compte des spectres électroniques de l'éthylène et du benzène

$$\beta_{CC}^{\text{cœur}} = -2\,423 \exp(-4{,}96\, d_{CC}).$$

Enfin, pour une charge nucléaire effective de 3,25, la valeur de l'intégrale coulombienne biélectronique monocentrique (CC | CC) a été prise égale à 9,83047 eV (9), seule une valeur de cet ordre permettant, dans le cadre des approximations de Pariser et Parr, de reproduire la différence d'énergie expérimentale entre les états singulet et triplet de l'éthylène (4).

Dans ces conditions, le spectre électronique du *p*-xylylène a été calculé, en tenant compte de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées du système π et de la distinction en états *plus* ou *moins* proposée par Pariser (9) pour les polyacènes. Le tableau suivant résume les résultats ainsi obtenus pour les énergies des états excités (rapportées à celle de l'état fondamental) et les forces d'oscillateurs associées aux diverses transitions à partir des états de référence.

État.	Énergie (eV).	f (C. G. S.).	État.	Énergie (eV).	f (C. G. S.).
$^1A_g^-$	0,000	Référence	$^3A_g^-$	—	—
	6,528	0		6,528	0,721
	10,891	0		10,891	0,003
$^1A_g^+$	6,478	0	$^3A_g^+$	3,896	0
	9,379	0		8,717	0
$^1B_{1g}^-$	5,740	0	$^3B_{1g}^-$	5,740	0,163
	9,517	0		9,517	0,012
$^1B_{1g}^+$	5,181	0	$^3B_{1g}^+$	3,771	0
	8,872	0		8,180	0
$^1B_{2u}^-$	7,653	0	$^3B_{2u}^-$	7,653	0
$^1B_{2u}^+$	4,724	1,230	$^3B_{2u}^-$	2,679	Référence
	7,386	0,156		4,696	0
	7,459	0,964		6,637	0
	8,993	0,040		8,815	0
	11,653	0,040		11,517	0
$^1B_{3u}^-$	7,617	0	$^3B_{3u}^-$	7,617	0
$^1B_{3u}^+$	7,921	0,231	$^3B_{3u}^+$	7,560	0

Les résultats indiquent par conséquent que le premier état excité, singulet ou triplet, est de nature B_{2u}^+.

En spectroscopie d'absorption, le calcul laisse donc prévoir une première transition très intense à 263 mμ ($^1\Delta E = 4,72$ eV; $f = 1,23$ C. G. S.), polarisée suivant l'axe des carbones extra-cycliques, suivie de quatre transitions toutes interdites par symétrie. En raison de la forte séparation des deux premières transitions permises ($\Delta\lambda \simeq 100$ mμ), on ne doit attendre, dans la région des longueurs d'onde supérieures à 190 mμ, qu'une seule bande d'absorption due à la première excitation $^1B_{2u}^+ \leftarrow {^1A_g^-}$.

En spectroscopie d'émission, les éventuels phénomènes de phosphorescence seront essentiellement dus au retour $^1A_g^- \leftarrow B_{2u}^+$.

Expérimentalement, Tanaka [10] ne note qu'une seule bande d'absorption dont le maximum se situe entre 274 et 277 mμ, soit 4,5 eV en moyenne. L'énergie précédemment calculée se trouve donc en accord très satisfaisant avec cette seule donnée expérimentale actuellement disponible.

(*) Séance du 6 décembre 1967.
(1) C. Leibovici et J. Deschamps, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5487.
(2) C. Leibovici et J. Deschamps, *Theoret. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 321.
(3) C. Leibovici et J. Deschamps, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 157.
(4) C. Leibovici, *Thèses*, Bordeaux, 1967.
(5) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(6) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(7) J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
(8) G. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 73, 1964, p. 166.
(9) R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 250.
(10) I. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan*, 75, 1954, p. 320.

(Laboratoire de Chimie structurale du Collège Scientifique Universitaire associé au C. N. R. S., avenue Philippon, Pau, Basses-Pyrénées.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la dégradation thermique du composé d'addition* BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$. Note (*) de M. **Jean-Claude Mutin** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude thermogravimétrique et radiocristallographique de la thermolyse de l'oxalate acide hydraté BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$ a permis, avec la détermination du diagramme pression-température, la mise en évidence des points suivants : nature non stœchiométrique de l'eau d'hydratation, existence du sel mixte anhydre BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$ et départ sans décomposition de l'acide oxalique à sa température de sublimation.

L'oxalate mixte BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$ est obtenu parfaitement pur en amenant par diffusion lente, à travers un capillaire, les ions de l'acide oxalique au contact d'une solution chlorhydrique de chlorure de baryum. Cet oxalate cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres absolus de sa maille, les valeurs des espacements relatifs d_{hkl} et l'indexation des plans réticulaires correspondants ont été déterminés [1]. La thermolyse de cet oxalate hydraté, effectuée en montée de température, même très lente, (5°C/h), ne permettant pas l'isolement du sel mixte anhydre BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, nous avons été amenés à opérer par une méthode statique dans le domaine où le système est divariant. L'échantillon pulvérulent (15 μ) est maintenu sous pression de vapeur d'eau et température constantes jusqu'à ce que la vitesse de la réaction s'annule. L'équilibre stable ou métastable qui est atteint est indiqué par le palier du thermogramme et confirmé par la mise en place d'une structure cristalline définie. On peut ainsi connaître avec certitude la composition de la phase solide en état d'équilibre stable ou métastable avec la vapeur d'eau en tout point du domaine pression-température exploré.

Les étapes du déroulement de la thermolyse sont les suivantes :

1° *Déshydratation.* — La courbe (*a*) du diagramme pression-température de la figure 1 représente la limite du domaine de stabilité du sel dihydraté. Chaque arrêt de température opéré dans la zone A au cours de l'enregistrement d'une isobare entraîne l'apparition d'un palier sur le thermogramme, ce qui révèle l'existence d'un hydrate de formule BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $x H_2O$ avec $0 < x < 2$ et prouve la nature non stœchiométrique de l'eau d'hydratation.

Toutefois, les courbes à masse constante tracées en déshydratation et en réhydratation ne sont pas superposables. Nous avons représenté sur la figure 1 quelques-unes de ces isostères apparentes qui ne sont en réalité pour chaque hydrate que les limites de son domaine de métastabilité. Pour les degrés d'hydratation compris entre 2 et 1, les enthalpies et les entropies normales attachées aux réactions varient entre 13,8 et 18 kcal/mole d'une part, 35 et 41 ue d'autre part.

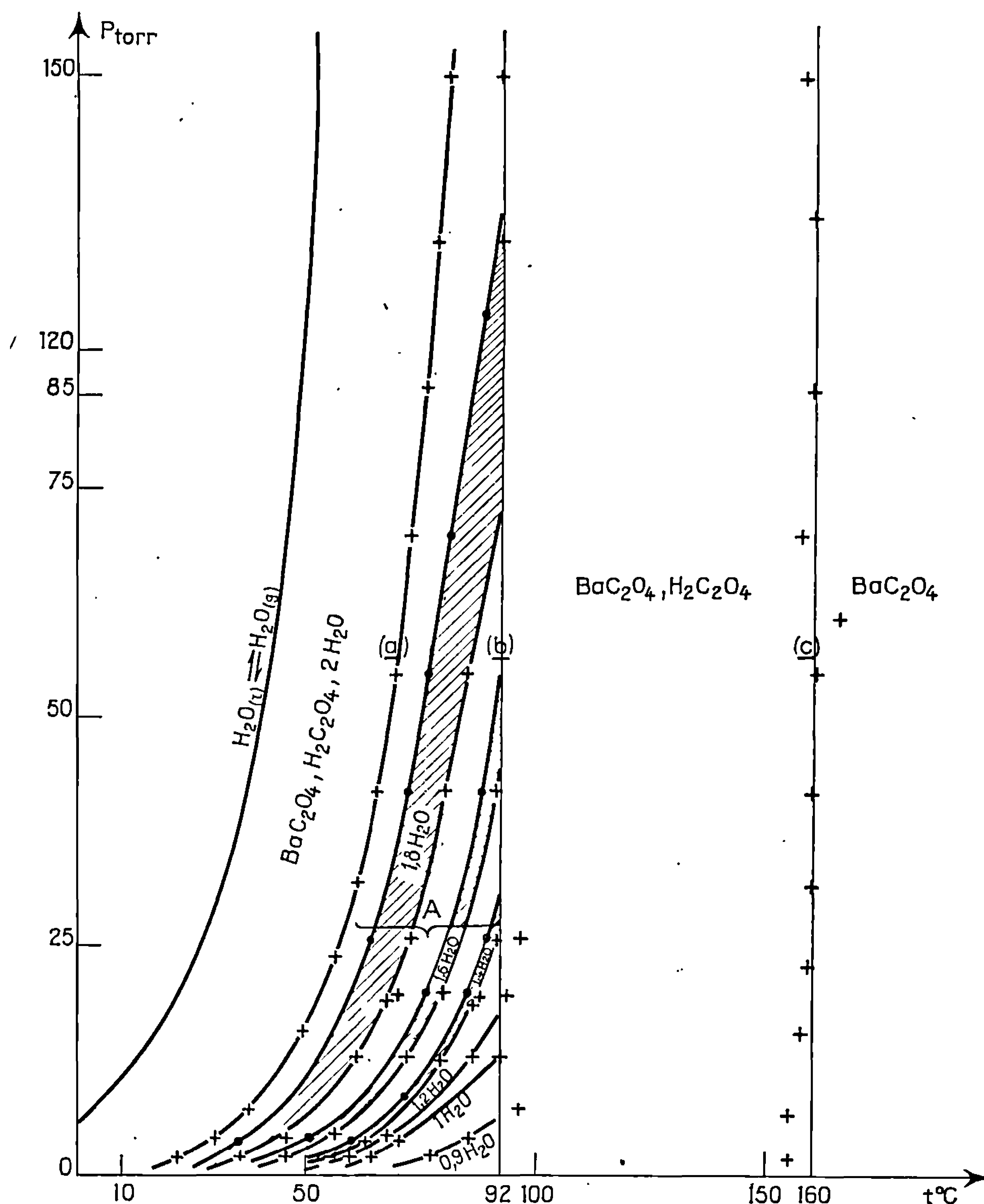


Fig. 1. — Diagramme pression-température.

—+—+— Limite du domaine de métastabilité obtenue en déshydratation.

—●—●— » » » » réhydratation.

Le fait que ces courbes viennent buter sur l'isotherme *b*, le long de laquelle s'effectue la déshydratation complète de l'oxalate, entraîne la disparition progressive des plus bas degrés d'hydratation au fur et à mesure que la pression s'élève. Notons enfin que les diffractogrammes des phases mises en évidence dans le domaine A sont rigoureusement identiques à celui du sel initial.

Bien que présentant les caractères communs qui viennent d'être dégagés, les deux molécules d'eau d'hydratation semblent différemment liées dans le cristal. C'est ce que montre l'isobare représentée sur la figure 2 et construite à l'aide de la méthode statique. Les deux branches de courbes qui la composent présentent un changement radical de pente pour le degré d'hydratation 1 H_2O et le phénomène d'hystérèse est nettement plus marqué pour la première molécule que pour la seconde.

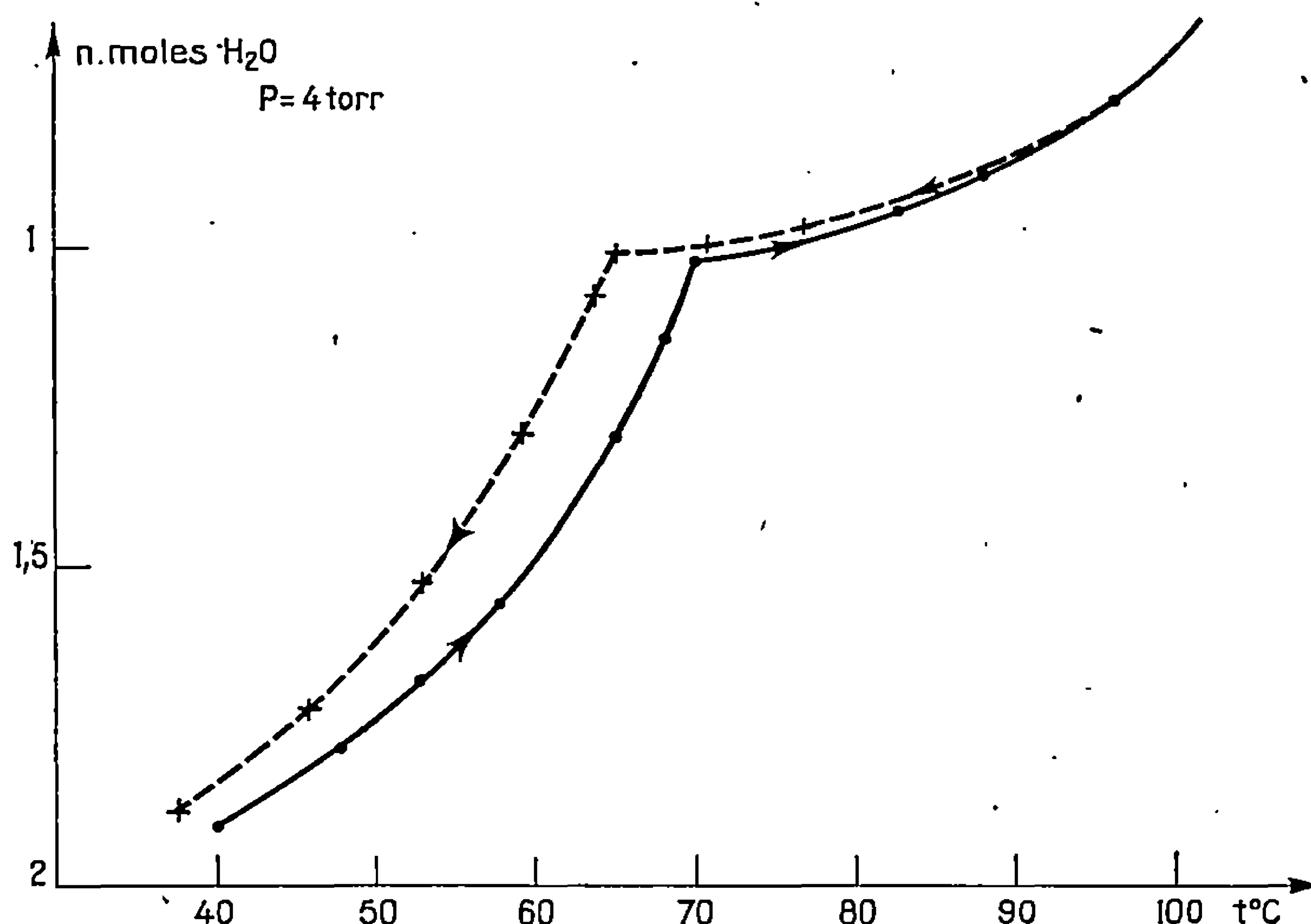


Fig. 2. — Courbe isobare obtenue par la méthode statique.
——— Déshydratation;
- - - - Réhydratation.

2° *Élimination de l'acide oxalique.* — Le sel mixte BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, apparu le long de la courbe *b* de la figure 1, se conserve jusqu'à l'isotherme *c* d'abscisses 156 ± 3°C. La structure de ce sel est caractérisée par les espacements relatifs d_{hkl} suivants donnés en angströms :

d_{hkl}..........	7,07	6,50	6,34	6,21	6,00	4,17	4,02	3,87	3,77	3,50	3,42
I...........	tf	AF	F	TF	ttf	MF	TTF	tf	MF	TF	TF

d_{hkl}......	3,27	3,17	3,005	2,820	2,752	2,716	2,638	2,540	2,405	2,390
I........	MF	MF	AF	MF	tf	AF	MF	AF	f	MF

d_{hkl}..........	2,357	2,279	2,228	2,187	2,106	2,070	2,045	1,969	1,941
I...........	AF	MF	ttf	tf	F	MF	MF	tf	MF

(Spectre obtenu au double monochromateur. Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.)

A la température de 156 + 3°C, qui est précisément la température de sublimation de l'acide oxalique, ce dernier quitte le réseau cristallin qui

subit le long de cette isotherme un nouveau réarrangement pour donner l'oxalate BaC_2O_4. L'acide quitte le cristal sans se décomposer comme l'a montré sa récupération sur parois froides et son analyse aux rayons X. Notons que cet acide peut également être extrait du sel mixte initial par simple lavage, opération qui conduit à la préparation de l'oxalate dihydraté BaC_2O_4, 2 H_2O.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) A. THRIERR et J.-C. MUTIN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R.* S., *Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du* N-(*chloro-4 phényl*) *phtalimide.* Note (*) de M. **Jean-Paul Mornon**, présentée par M. Jean Wyart.

Lors de la recristallisation de l'acide N-(chloro-4 phényl) phtalamique dont l'étude fait suite à celles des acides N-(α-naphtyl) chloro-4 phtalamique [1] et N-(α-naphtyl) tétrahydro-1.2.3.6 phtalamique [[2], [3]] deux formes cristallines distinctes se formèrent : une forme prédominante de symétrie monoclinique cristallisant en plaquettes et que les travaux en cours identifient à l'acide lui-même et une forme orthorhombique cristallisant en fines aiguilles de nature chimique alors inconnue.

La faible quantité de cristaux disponibles et leur taille ne permettant pas une étude d'identification aisée, nous avons entrepris la détermination de cette structure avec, comme base de calcul, l'acide N-(chloro-4 phényl) phtalamique. Les paramètres observés sont : $a = 5{,}75$ Å, $b = 27{,}18$ Å, $c = 15{,}46$ Å avec le groupe spatial P*bca*, Z = 8. Huit molécules d'acide donnent pour la densité calculée 1,51 g.cm^{-3}.

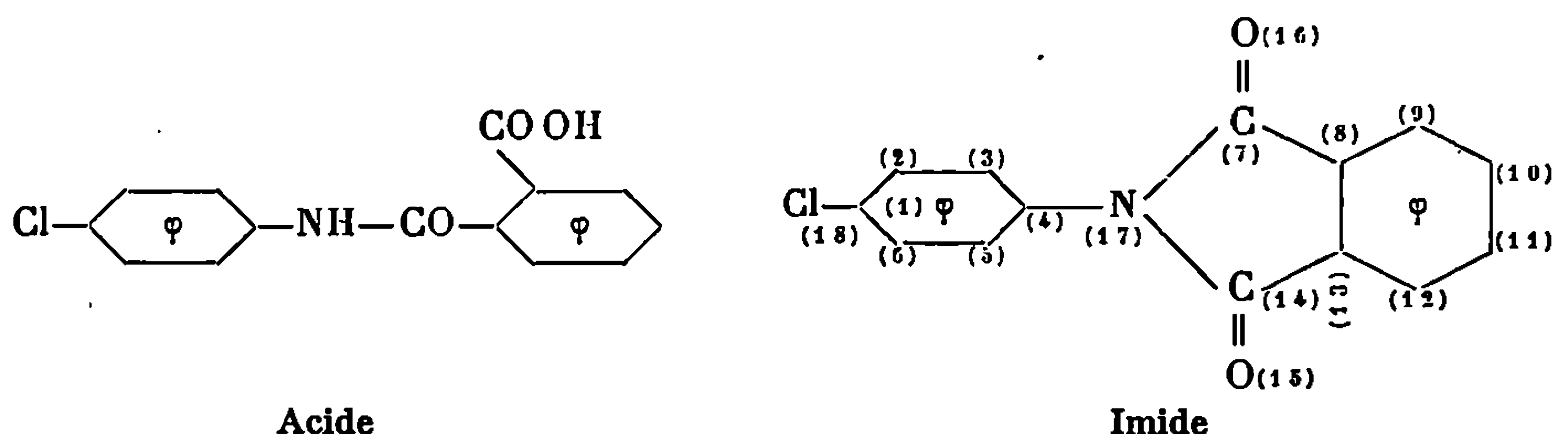
1400 réflexions dont 450 nulles ont pu être enregistrées par la technique habituelle de Weissenberg avec la radiation CuK_α, soit environ la moitié des nœuds du réseau réciproque. Après lecture des clichés non intégrés au moyen d'une échelle visuelle les facteurs de structure normalisés $|E_H|$ ont été calculés en vue de l'application de la méthode d'addition symbolique de I. L. et J. Karle [4]. La distribution suivante a été constatée : 0,7 %, $|E| > 3$; 4,5 %, $|E| > 2$; 29 %, $|E| > 1$; la théorie donne 0, 3, 5 et 32 % pour une distribution atomique uniforme dans un cristal centrosymétrique. Les premières étapes de l'application de la formule Σ_2 ont été engagées avec la séquence de départ :

s.	*h.*	*k.*	*l.*	$\|E\|$ (*).	
+	1	1	2	2,97	Origine
+	1	2	4	3,30	Origine
+	3	1	13	3,00	Origine
a	0	0	4	4,54	
b	1	1	6	2,76	
c	1	23	2	3,30	
d	1	13	6	2,60	

(*) Ces modules $|E_H|$ calculés ainsi que la distribution précédente sont donnés pour la composition réelle du cristal c'est-à-dire, celle correspondant à l'imide.

De nombreuses relations conduisant à $a = b = -1$, $d = -c$ ont permis de limiter à deux le nombre de séquences de signes probables. La faible valeur du paramètre a a facilité ce choix par étude de la projection $0kl$ indiquant que la combinaison $c = -d = +1$ était la bonne solution; elle est légèrement plus cohérente par rapport à Σ_2. 213 fac-

teurs E_{II} indépendants de modules supérieurs à 1,10 permirent de préparer les sections de base E_{II}; mais ces dernières laissèrent apparaître 18 pics au lieu des 19 attendus pour la molécule d'acide. Ils correspondent en fait à la molécule de phtalimide.



L'affinement des coordonnées ainsi trouvées a été conduit avec le programme de Busing et Lévy sur « I. B. M. 704 ». Sept cycles d'affinement avec des coefficients d'agitation thermique isotrope puis anisotrope (introduits en raison de la forte agitation du groupe chloré) ont conduit à un coefficient d'accord respectivement de 15 et 17 % pour la strate $h = 0$ et l'ensemble des réflexions non nulles. La série différence $h = 0$ ne fait apparaître aucune particularité notable. Ces valeurs élevées sont attribuables pour une grande part aux mauvaises conditions de mesure des clichés et à la forte agitation moyenne de la molécule.

TABLEAU I.

	x.	*y*.	*z*.	*B*.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
C_1.....	0,0165	0,2503	0,1296	5,3	683	10	69	10	— 74	— 2
C_2.....	—0,1699	0,2728	0,1607	5,5	395	17	67	— 3	— 25	5
C_3.....	—0,1849	0,3243	0,1569	4,1	318	13	33	—18	— 46	—3
C_4.....	—0,0027	0,3504	0,1182	2,7	257	12	23	2	— 71	4
C_5.....	0,1981	0,3263	0,0810	4,8	340	23	36	17	— 30	4
C_6.....	0,1957	0,2730	0,0884	4,9	511	16	52	21	— 26	—7
C_7.....	0,1556	0,4343	0,1553	3,3	250	13	27	—21	5	0
C_8.....	0,0687	0,4862	0,1478	3,2	207	12	34	—18	27	3
C_9.....	0,1777	0,5292	0,1753	3,7	290	14	31	—12	4	6
C_{10}....	0,0658	0,5733	0,1542	3,7	362	15	29	6	16	—1
C_{11}....	—0,1476	0,5721	0,1072	4,4	497	13	43	29	19	1
C_{12}....	—0,2485	0,5274	0,0769	3,4	271	15	23	23	35	3
C_{13}....	—0,1314	0,4831	0,0985	3,3	180	16	26	15	3	—2
C_{14}....	—0,1915	0,4309	0,0812	3,4	216	14	24	8	9	0
O_{15}....	—0,3549	0,4141	0,0419	3,9	315	14	35	— 7	— 32	1
O_{16}....	0,3264	0,4179	0,1984	3,9	240	18	39	4	— 52	6
N_{17}....	—0,0087	0,4044	0,1161	2,8	126	13	32	4	26	0
Cl_{18}....	0,0397	0,1851	0,1289	6,9	851	12	131	16	—142	1

Erreur standard.

C......	0,0045	0,0007	0,0014	0,4	65	2	7	9	17	3
O.....	0,0029	0,0004	0,0009	0,3	46	2	5	7	13	2
N.....	0,0036	0,0005	0,0011	0,3	49	2	5	7	13	2
Cl.....	0,0012	0,0002	0,0004	0,2	41	1	4	5	11	2

Il a été constaté à l'issue de l'affinement que six signes de modules $|E| > 1,5$ étaient mal déterminés. La cohésion de ce cristal est assurée par des interactions de Van der Waals ne faisant pas intervenir de fortes liaisons dirigées.

Le tableau I indique les coordonnées spatiales et thermiques à la fin de l'affinement.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) J. P. MORNON, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 286.
(2) J. P. MORNON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 192.
(3) J. P. MORNON, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 367.
(4) J. KARLE et I. L. KARLE, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(*Laboratoire de Rayons X de l'I.R.C.H.A.*,
12, *quai Henri-IV, Paris*, 4e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du carbone dans le fer pur par irradiation dans les photons* γ. Note (*) de MM. **Gilles Revel**, **Thierry Chaudron**, **Jean-Luc Debrun** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après irradiation dans un faisceau de photons γ, le carbone est extrait du fer par combustion sous courant d'oxygène. L'activité du $^{11}C^*$ provenant de l'échantillon est comparée à celle d'un étalon de graphite. Les teneurs en carbone trouvées dans les échantillons les plus purs sont inférieures à 2.10^{-8}. Sur ces mêmes échantillons les teneurs trouvées par chromatographie en phase gazeuse sont comprises entre 2 et 10.10^{-6}.

Le dosage de faibles teneurs en carbone dans le fer pur est étudié au Laboratoire de Vitry depuis de nombreuses années [1]. Il y a trois ans une nouvelle méthode utilisant la chromatographie en phase gazeuse a été mise au point [2]. Cette méthode rapide et sélective a permis d'effectuer un grand nombre de dosages. Cependant, pour le dosage de très faibles teneurs, l'analyse par activation présente plusieurs avantages sur les méthodes classiques. Le *décapage* fait après irradiation permet de s'affranchir de toutes les pollutions de surface et notamment de celles dues à l'absorption du gaz carbonique de l'atmosphère par la surface fraîchement décapée. Le *carbone désorbé* par les parois de l'appareil et par le creuset ne peut fausser les résultats obtenus. Enfin, l'*addition d'entraîneur* réduit considérablement les risques de pertes par absorption sur les parois de l'appareil.

Plusieurs réactions nucléaires, faites dans différents flux de particules, ont été proposées pour doser le carbone dans des échantillons métalliques [3]. Nous avons utilisé la réaction $^{12}C(\gamma, n)^{11}C^*$. Le $^{11}C^*$ émet un rayonnement de β^+ et a une période de 20,4 mn.

L'échantillon et les étalons sont irradiés durant 20 mn dans un flux de photons γ produits par un faisceau d'électrons (caractéristiques nominales : 35 MeV, 50 μA). Pour les dosages récents, l'ensemble échantillon-étalon était animé d'un mouvement de rotation pendant l'irradiation [4].

L'échantillon à analyser, d'une masse comprise entre 500 et 100 mg pour une épaisseur de 1 à 2 mm, est placé entre deux étalons. Plusieurs matériaux ont été successivement essayés comme étalons. L'échauffement dû à l'irradiation exclut l'utilisation de produits à bas point de fusion ou thermiquement instables. L'hétérogénéité du faisceau de photons γ nécessite l'emploi d'étalons homogènes et pouvant recouvrir exactement la surface de l'échantillon perpendiculaire à l'axe du faisceau. Enfin, les variations de l'énergie empêchent d'avoir recours à un étalonnage secondaire fait à partir d'un autre élément que le carbone. Ces différentes raisons nous ont conduits à utiliser comme étalon du graphite en feuille mince.

TABLEAU I.

Échantillons analysés.	Teneurs en carbone exprimées en 10^{-6} trouvées par activation dans les photons γ.	Teneurs en carbone exprimées en 10^{-6} trouvées par chromatographie en phase gazeuse (²).
Fer pur industriel (fer OH)...	120–130–114–90–99–92	79–90–88–88
Fer électrolytique industriel.	57–32–31	55,5–54,5–54–55,5 49–41–39
Fer électrolytique industriel après refusion sous hydrogène..................	1,2–1,9–1,0–0,9–1,5 2,0–1,8–1,2–1,1 0,9–1,2–1,4–0,9	15,5–18,5–16,5–16
Fer OH purifié par zone fondue laminé et recuit sous hydrogène..............	(I) $\leqq$ 0,12 –$\leqq$ 0,12 –$\leqq$ 0,2 (*) (II) $\leqq$ 0,016–$\leqq$ 0,012–$\leqq$ 0,026 (*)	2,3–5,7–10–4,4–6

(I) Mesure de la radioactivité du $^{11}C^*$ sur 1 mn.
(II) Mesure de la radioactivité du $^{11}C^*$ sur 10 mn.
(*) Irradiation de 10 mn au lieu de 20 mn.

Les fers analysés étant très purs, les risques d'erreur dus à la formation de $^{11}C^*$ à partir d'autres éléments que le carbone sont négligeables. L'utilisation d'une énergie plus faible pour un flux de photons de même intensité serait toutefois préférable.

Après irradiation, l'échantillon est décapé dans plusieurs solutions acides successives, pesé et brûlé sous courant d'oxygène. Le gaz carbonique dégagé est absorbé dans de l'amiante sodée. L'activité du $^{11}C^*$ ainsi recueilli est comparée à celle des deux étalons. La différence d'activité entre les étalons placés devant et derrière l'échantillon est, en général, de l'ordre de quelques pour-cent mais elle peut atteindre 20 % dans certains cas. Nous prenons la moyenne des activités des deux étalons pour calculer la teneur en carbone de l'échantillon.

Les résultats d'un certain nombre de dosages sont rassemblés dans le tableau I. Pour le fer pur industriel préparé par traitements successifs d'oxydation et de réduction, les résultats obtenus par activation présentent une dispersion plus grande que ceux obtenus par chromatographie mais les valeurs moyennes sont en bon accord. La dispersion des résultats d'analyse du fer électrolytique industriel est commune aux deux méthodes. Elle est due à l'hétérogénéité de ce métal. Par contre, pour les échantillons les plus purs, les teneurs trouvées par chromatographie sont nettement supérieures à celles obtenues par activation. Nous étudions actuellement l'origine des divergences constatées entre les résultats obtenus par ces deux méthodes.

En ce qui concerne la méthode par activation, nous avons vérifié au moyen d'essais traceurs au $^{11}C^*$ que tout le gaz carbonique formé au cours de la combustion était recueilli dans l'amiante sodée et nous estimons que,

pour nos conditions opératoires, les erreurs provenant de l'étalonnage et du rendement de la séparation ne peuvent avoir d'influence que sur la dispersion des résultats et non sur leur ordre de grandeur. Ces résultats montrent que la teneur en carbone du fer électrolytique est fortement abaissée par la refusion. Pour les échantillons obtenus par zone fondue, laminés puis recuits sous hydrogène de très haute pureté, la teneur en carbone n'est plus décelable même avec une sensibilité de dosage de 2.10^{-8}. Une sensibilité de 1.10^{-9} pourrait être obtenue aisément en améliorant nos conditions de mesure de la radioactivité.

Cette méthode de dosage du carbone peut être appliquée aux autres métaux purs et nous avons déjà effectué des essais pour certains d'entre eux (aluminium, magnésium, zirconium, chrome, etc.). Pour chacun de ces métaux, seule diffère la manière de réaliser la combustion.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) L. Moreau, J. Talbot et J. Bourrat, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 775.

(2) J. C. Durant, T. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.

(3) P. Albert, G. Chaudron et P. Sue, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 97; P. Albert, *Ann. Chim.*, 1956, p. 827; P. Albert, *Ve Colloque de Métallurgie (Les gaz dans les métaux)*, Presses Universitaires de France, 1962, p. 37.

(4) C. Engelmann, P. Graeff et C. Re, *Aspects pratiques de l'analyse par activation au moyen des particules chargées (IIe Congrès Euratom*, Liège, 21-22 septembre 1967).

(*C. N. R. S., Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un oxytellurure de niobium.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de $Nb_2Te_3O_2$ par action du tellurure de magnésium sur le pentoxyde de niobium, et étude de quelques propriétés de cet oxytellurure.

Au cours de recherches antérieures sur la préparation et quelques propriétés du tellurure de niobium $NbTe_2$ (1), nous avions signalé que certains essais avaient conduit à l'obtention de composés ternaires oxygénés dont l'étude serait poursuivie. Ce sont les résultats obtenus dans cette voie qui font l'objet de la présente Note.

Pour préparer de tels composés, nous faisons réagir sur le pentoxyde de niobium différents tellurures métalliques qui sont formés dans le milieu réactionnel. Pour cela, les mélanges aussi homogènes que possible de pentoxyde de niobium, tellure et métal, sont chauffés pendant 3 jours à 480°C, en tube scellé sous vide. Les expériences ont été conduites à partir de métaux tels que : aluminium, argent, cuivre, magnésium, mercure, zinc. De plus, dans certains cas, nous avons fait varier les proportions de chacun des constituants. Le tellure, le métal en excès et son oxyde formé pendant la réaction, sont alors éliminés par l'acide chlorhydrique dilué (10 %) suivi d'acide nitrique dilué ($d = 1{,}14$).

Les produits ainsi obtenus sont finalement analysés. Le mercure, le zinc et l'aluminium ne nous ont pas permis d'isoler des composés définis bien qu'on puisse affirmer qu'une réaction partielle se soit produite. Avec le cuivre et l'argent, on constate la formation de tellurites complexes, contenant à la fois niobium et cuivre ou argent, dont l'étude pourrait faire l'objet de recherches ultérieures. Il convient, cependant, de remarquer que l'analyse de ces composés présente dans quelques cas de grandes difficultés. Tel est le cas des produits résultant de l'action du tellurure de zinc puisqu'il n'existe pas, à notre connaissance, de méthode précise de dosage de ce métal en présence de niobium.

Par contre le tellurure de magnésium conduit dans tous les cas à un composé microcristallin exempt de magnésium, de couleur gris foncé, dont la densité pienométrique moyenne déterminée dans le bromoforme est $d_4^{20} = 6{,}0$. A la température ordinaire, son attaque par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique est faible, très lente et incomplète; il en est de même avec l'ammoniaque concentré. Par contre, il est partiellement décomposé par l'acide sulfurique ($d = 1{,}83$), l'eau régale, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium en solutions aqueuses à 40 %. Le pyrosulfate de potassium fondu conduit à une solution limpide avec perte de tellure.

Il en est de même avec l'acide sulfurique concentré, à l'ébullition, mais cette fois sans perte de tellure. Cette propriété a donc été mise à profit pour le premier temps analytique du dosage de tellure qui se fait par pesée de TeO_2 précipité par l'acide acétique, après neutralisation par l'hydroxyde de potassium et addition d'acide oxalique pour maintenir l'acide niobique en solution à l'état de complexe. Pour le dosage du niobium, ainsi que nous l'avons déjà signalé dans une Note précédente (1) et pour les mêmes raisons, il est nécessaire d'opérer en creuset de silice à partir d'une prise d'essai distincte qui est soumise, à chaud, à des attaques alternées par l'acide nitrique concentré et par l'acide bromhydrique ($d = 1,38$), jusqu'à l'obtention de Nb_2O_5 à poids constant. Il ne nous a pas été possible de déterminer avec précision la teneur en oxygène mais sa présence a été largement démontrée en utilisant les méthodes de fusion sous vide soit avec le cyanure d'argent (2), soit avec le ferrocyanure de potassium (3). Les résultats relatifs aux deux métaux sont rassemblés ci-dessous en regard des proportions relatives de tellurure de magnésium et d'oxyde de niobium mis en œuvre.

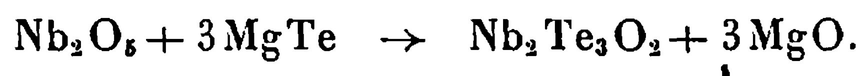
Nature du mélange.	Nb % tr.	Te % tr.
Nb_2O_5 + 4 MgTe	29,6	57,6
Nb_2O_5 + 5 MgTe	29,2	63,8
Nb_2O_5 + 8 MgTe	21,3	71,1

Ils correspondent de façon satisfaisante au calcul de la teneur en niobium en tenant compte du poids du composé élaboré. On observe que l'emploi de 5 mol de tellurure de magnésium pour 1 mol de pentoxyde de niobium conduit à un oxytellurure répondant sensiblement à la formule théorique $Nb_2Te_3O_2$ (calculé % : Nb, 30,9; Te, 63,7). Les diagrammes Debye-Scherrer des produits obtenus sont identiques; ils ne présentent pas les raies du pentoxyde de niobium, du tellure libre ni de l'anhydride tellureux. Mais ils sont, dans tous les cas, caractérisés uniquement par les raies suivantes : 6,41 m; 3,69 f; 3,37 m; 3,21 f; 2,72 f; 2,65 F; 2,34 m; 2,21 f; 2,04 m; 1,78 F; 1,75 f; 1,70 m (4). On peut donc considérer que les réactions effectuées à partir de 4 mol de tellurure de magnésium sont demeurées incomplètes et que celles qui résultent de l'emploi de 8 mol ont favorisé l'inclusion de tellure libre dans le réseau cristallin.

L'oxytellurure correspondant à $Nb_2Te_3O_2$ est réductible à chaud par l'hydrogène. C'est ainsi que le tellure est entièrement éliminé sous forme d'hydrogène telluré à 700° et que l'oxyde inférieur de niobium résiduel peut être caractérisé par son oxydation avec incandescence à 400° avec formation de pentoxyde (5).

En résumé, l'étude de l'action de quelques tellurures métalliques sur le pentoxyde de niobium, dans les conditions précisées, a permis d'isoler un oxytellurure de niobium correspondant sensiblement à $Nb_2Te_3O_2$,

non stœchiométrique, à partir du tellurure de magnésium, selon la réaction suivante :



$$Nb_2O_5 + 3MgTe \rightarrow Nb_2Te_3O_2 + 3MgO.$$

On peut supposer que l'action du tellurure de magnésium puisse être envisagée sur d'autres oxydes. Dans cette voie, nous n'avons expérimenté jusqu'alors qu'avec le pentoxyde de tantale. Les premiers essais montrent qu'on peut obtenir des oxytellurures de tantale dont la composition varie selon la proportion de tellurure de magnésium utilisée par rapport au pentoxyde. Par exemple, nous avons pu isoler un composé répondant à la formule Ta_2Te_4O ($d_4^{20} = 6,5$ dans le bromoforme) inerte vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré mais attaquable à chaud par le mélange sulfonitrique. Ces résultats confirment notre hypothèse que le tellurure de magnésium permettrait de préparer divers oxytellurures à partir des oxydes correspondants.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) M. Chaigneau et M. Santarromana, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1797.
(2) B. Z. Shakhashiri et G. Gordon, *Talanta*, 13, 1966, p. 142-144.
(3) V. G. Finikov, *Zhur. anal. Khim*, 16, 1961, p. 499-500.
(4) Nous devons ces déterminations radiocristallographiques à Mlle M. Guittard du Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie (Paris).
(5) P. Sue, *B. S. C.*, 6, 1939, p. 823-829.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du potassium sur les oxydes de molybdène et de tungstène.* Note (*) de MM. **André Hatterer**, **Henri Kessler** et **Clovis Ringenbach**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits bruts $K_{0,5y}MeO_y$ et leurs dérivés $K_{0,66y}MeO_y$ ($y = 2$ ou 3 et Me = Mo ou W) obtenus par action du potassium sur les oxydes MeO_y, contiennent respectivement les phases $K_{2+\varepsilon}MeO_4$ et $K_{2,66}MeO_4$ toujours accompagnées des métaux α ou βMe.

Ces mélanges en proportion définies, résultent d'addition (0,5 K par O), puis de dismutation irréversibles, suivies éventuellement d'insertion réversible (0,16 K par O) dans un métallate alcalin.

L'action ménagée des vapeurs de potassium sur les trioxydes MeO_3 et les métallates K_2MeO_4 (Me = Mo, W) se résume ainsi :



(*a*) $$MeO_3 + 2K \rightarrow [K_{1,5}MeO_3] + 0,5K \rightleftharpoons [K_2MeO_3],$$



(*b*) $$K_2MeO_4 + 0,66K \rightleftharpoons K_{2+\varepsilon}MeO_4 + (0,66 - \varepsilon)K \rightleftharpoons K_{2,66}MeO_4.$$

Il nous a paru intéressant de compléter les travaux précédents [(1) à (5)] et d'étudier plus particulièrement les dérivés des dioxydes MeO_2. Ces réactifs purs (6), obtenus par réduction des trioxydes MeO_3 dans l'hydrogène humide vers 675°C (7), sont traités par le potassium gazeux, puis les produits analysés, selon les techniques antérieurement éprouvées.

Comme pour les trioxydes [(2), (3), (4)], deux types de produit-limite sont obtenus par fixation irréversible puis réversible du métal alcalin selon



(*c*) $$MeO_2 + (a+b)K \rightarrow K_aMeO_2 + bK \rightleftharpoons K_{a+b}MeO_2.$$

Les limites moyennes atteintes en fonction des températures t_2 (oxyde solide) et t_1 (potassium liquide), après des durées variables, dans des séries d'essais répétés, sont regroupées dans le tableau.

t_1 (°C).	t_2 (°C).	Durée (h).	a (fixe).	b (labile).	$x = a + b$.
			$MoO_2 + K$.		
250	270 à 300	1000 à 200	1,00	0,30 à 0,35	1,30 à 1,35
300	320 à 330	66 (*) à 190	1,02 à 1,00	0,30 à 0,33	1,30 à 1,35
250	350 à 375	170	0,98 à 0,97	0,10 à 0,12	1,08 à 1,10
300	350 à 400	170 à 190	0,98 à 0,95	0,12 à 0,25	1,10 à 1,20
250 à 300	700	2	1,00	0,00	1,00
			$WO_2 + K$.		
300	320 puis 500	1 à 10 (variable)	1,00	0,00	1,00
350	370 à 400	120 à 240	1,0 à 0,99	0,30 à 0,34	1,30 à 1,35

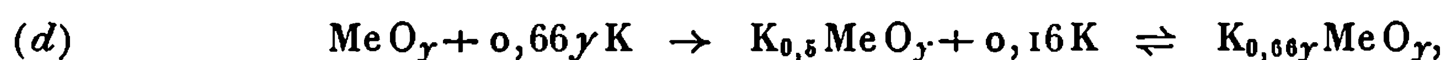
(*) Action intermédiaire de potassium liquide.

Les valeurs bien reproductibles $a = 1,00 \pm 0,02$ et $b = 0,33 \pm 0,03$ sont atteintes plus rapidement pour WO_2 qu'avec MoO_2. Pour ce dernier,

les limites précédemment déterminées $x = 1,1$ (3α) à $1,25 \pm 0,05$ (3β) sont dues à des durées de réaction insuffisantes.

Par chauffage sous 10^{-5} torr, les produits saturés $K_{1,33}MeO_2$ noirs hygroscopiques, pyrophoriques dans l'oxygène, sont transformés lentement en leurs homologues $KMeO_2$ noirs, mieux cristallisés surtout après quelques jours à 450-500°C. Ceux-ci résultent également du traitement des dioxydes par le potassium gazeux à 650-750°C ou par le liquide à 320-400°C avec distillation de l'excès de réactif. Inversement, la diminution de t_2 ou l'augmentation de t_1 permet la fixation du métal alcalin labile *b*.

Ces processus, selon les réactions (*a*) et (*c*) se résument ainsi



$$(d) \qquad MeO_y + 0,66yK \rightarrow K_{0,5}MeO_y + 0,16K \rightleftharpoons K_{0,66y}MeO_y,$$

avec $y = 2$ ou 3 et Me = Mo ou W.

D'après les diagrammes de diffraction des rayons X Debye-Scherrer, les produits $K_{0,5y}MeO_y$ contiennent les métallates I, $K_{2+\varepsilon}MeO_4$ et les variétés α ou βMe tandis que leurs dérivés $K_{0,66y}MeO_y$ sont des mélanges des phases II, $K_{2,66}MeO_4$ avec les métaux α ou βMe. Les raies des phases I et II [1], généralement décalées ($d = \pm 0,01$ à $0,02$ Å) semblent plus atténuées dans les clichés K_xMoO_3 et K_xWO_2 que dans ceux de leurs homologues K_xMoO_2 et K_xWO_3. En outre, dans des conditions brutales d'action du potassium sur l'oxyde MoO_2, seule la formation de molybdène métallique est signalée [8].

Le chauffage de K_xMeO_y à 700°C, accélérant et complétant l'élimination de la fraction labile *b*, surtout dans les dérivés molybdiques, transforme la phase βMe instable en variété αMe. Les phases I subsistant après ce traitement thermique, sont converties par des traces d'eau en métallates normaux K_2MeO_4, sans modification de composition chimique. Ces observations confirment la nature de ces variétés hautes températures, stabilisées par non-stœchiométrie [1].

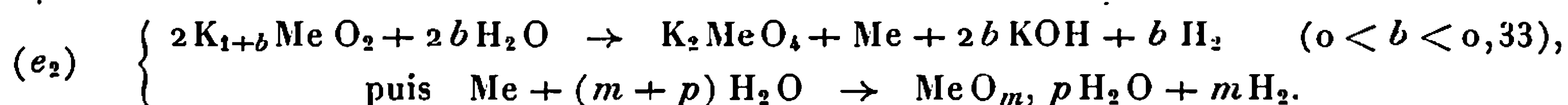
Le comportement des produits K_xMeO_2 dans l'eau dégazée sous atmosphère désoxygénée à 20°C est analogue à celui de K_xMeO_3 [[2] à [5]]. Les mélanges $KMoO_2$ élaborés entre 500 et 700°C, ou leurs homologues KWO_2, conduisent à des solutions aqueuses neutres de métallate K_2MeO_4 sans dégagement gazeux appréciable, et des résidus αMo ou $\alpha W + \beta W$ adsorbant de l'eau avec des traces d'ions K^+. Les bilans matière issus des dosages tendent à vérifier une équation simple, différente de celle établie avant saturation [3].



$$(e_1) \qquad K + MeO_2 \rightarrow K_2MeO_4 + Me.$$

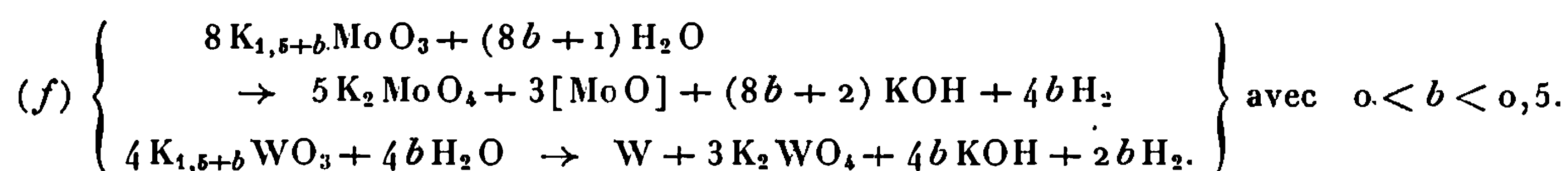
Pour les homologues $K_{1,33}MeO_2$ et $KMoO_2$ obtenus à basse température, les analyses sont difficilement reproductibles. L'insoluble noir plus ou moins cristallisé et hydraté de formule brute M_nMeO_m, pH$_2$O (avec $0 < n < 0,02$ à $0,1$ — $0 < m < 0,65$ à $0,97$ et p variable) est constitué

des métaux αMe et/ou βMe et d'oxyde amorphe hydraté, conservant un peu de potassium. Cet oxyde MeO_m, pH_2O peut se former lors de la réduction de l'eau dès 20°C par les phases βMe mal cristallisées dont la réactivité augmente avec la valeur de b. Simultanément de l'hydrogène est libéré et s'ajoute à celui dû au métal alcalin labile b qui crée d'ailleurs une alcalinité correspondante dans la solution aqueuse :



L'apparition de Me^{VI} à partir de Me^{IV} traité par K ne s'explique que par une dismutation.

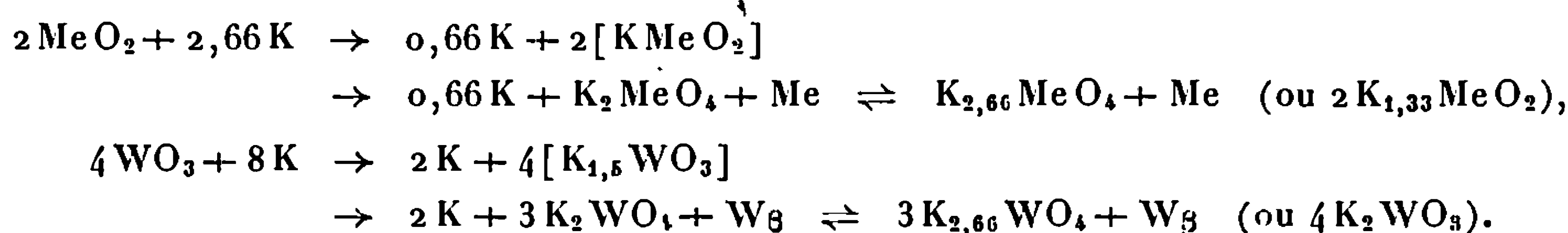
D'autre part, l'action de l'eau sur les produits K_xMeO_3 se résume ainsi [(2), (3), (4)] :



L'identité des rapports $a/y = 0,5$ et $b/y = 0,16$ dans tous les produits saturés en potassium labile indique que la fixation réversible b du métal alcalin dans K_aMeO_y s'effectue par la réaction (b_2).

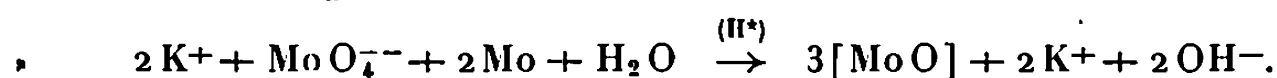
En définitive, au moins trois processus interviennent dans la formation des mélanges K_xMeO_y ($0,5\,y < x < 0,66\,y$ et $y = 2$ ou 3) : addition de potassium sur MeO_y, dismutation d'un composé intermédiaire hypothétique K_aMeO_y puis insertion réversible du métal alcalin dans $K_{2+\varepsilon}MeO_4$.

Les équations réactionnelles (a) à (f) se combinent et s'explicitent ainsi :



La lévigation en l'absence d'oxygène des mélanges $K_{1,5}WO_3$ obtenus dans des conditions ménagées, constitue d'ailleurs une nouvelle méthode d'obtention de la phase βW.

Pour K_xMoO_3, après une première suite de réactions vraisemblablement identiques à celles des homologues tungstiques, l'action de l'eau selon (f_1) pourrait s'expliquer par la grande réactivité de la phase βMo donnant le mélange insoluble [MoO] :



Enfin, toutes les dismutations observables avant et après le traitement par l'eau, infirment une hypothèse antérieure qui faisait intervenir ce solvant pour K_xMeO_3 (3).

Le mécanisme de la fixation du potassium et des autres métaux alcalins sur les oxydes MeO_y, les métallates K_2MeO_4 ainsi que les bronzes K_xMeO_3 retiennent plus particulièrement notre attention ([9]).

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) A. Hatterer, H. Kessler et Cl. Ringenbach, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 286.

(2) A. Herold et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 479.

(3) A. Herold et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 880; A. Hatterer, *Thèse*, Paris, 1958.

(4) H. Kessler, A. Hatterer et A. Herold, *The alkali metals* (*International Symposium*, Nottingham, 1966; Special Publication n° 22, The Chem. Soc. London, 1967, p. 465).

(5) H. Kessler, *Thèse*, Strasbourg, 1966.

(6) Fiches ASTM 5-0452-MoO_2 et 5-0431-WO_2.

(7) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1056; C. Choain et F. Marion, *Ibid.*, 252, 1961, p. 3258; J. Bousquet et G. Perrachon, *Ibid.*, 256, 1963, p. 694.

(8) R. Lautie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 149, 1947, p. 974.

(9) Le C. N. R. S. a apporté une aide matérielle et le Laboratoire E.S.C.M.-C.M. a exécuté les radiocristallogrammes.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
École Supérieure de Chimie,
3, *rue A.-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions du chloroaluminate de nitrosyle sur les halogénures alcalins.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Pierre Barbier**, présentée par M. Georges Champetier.

Confirmant par voie chimique la dissociation du chloroaluminate de nitrosyle en NO^+ et $AlCl_4^-$, l'action de $NOAlCl_4$ sur les halogénures alcalins permet d'obtenir les chloroaluminates métalliques correspondants, qui n'ont été préparés jusqu'à présent que par synthèse à partir de $AlCl_3$ et des chlorures. Les clichés de diffraction X du sel de potassium et de celui de lithium sont donnés ici pour la première fois.

Le chlorure d'aluminium forme, avec les chlorures d'autres métaux, les chloroaluminates correspondants qui sont généralement des sels complexes de type $MAlCl_4$ (M = Li, Na, K, NH_4). Si le chloroaluminate de sodium $NaAlCl_4$ a fait l'objet de nombreux travaux (une vingtaine de publications depuis 1960), les données bibliographiques concernant les autres chloroaluminates sont moins nombreuses, surtout en ce qui concerne le sel de Li [(1), (2)] dont la découverte remonte à 1923 (3). Nous nous sommes donc plus particulièrement intéressés à ce dernier.

Nous avons utilisé deux méthodes de préparation de $LiAlCl_4$.

— La première, basée sur le diagramme de Kendall et coll. (3) peut se schématiser par la réaction


(I) $$AlCl_3 + LiCl \rightarrow LiAlCl_4.$$

Le solide recueilli après cristallisation correspond, aux erreurs d'analyse près, à $LiAlCl_4$, alors que le cliché X ne correspond ni à LiCl, ni à $AlCl_3$.

— La deuxième méthode — entièrement originale — est basée sur la réaction


(II) $$NOAlCl_4 + LiCl \rightarrow NOCl + LiAlCl_4,$$

En régime dynamique de 150°/h, la réaction (II) débute vers 60-70° et devient rapide vers 150°. Elle se termine vers 270°. La perte observée sur le thermogramme est de 65 mg/mmole. La phase volatile est constituée de NOCl, caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le résidu qui ne contient plus d'azote, si ce n'est à l'état de traces, correspond à la formule $LiAlCl_4$. Le spectre X montre qu'il ne s'agit pas d'un mélange. Le schéma réactionnel est donc vérifié.

Le même mode opératoire permet d'obtenir les chroaluminates de sodium et potassium par la réaction générale


(III) $$NOAlCl_4 + MCl \rightarrow MAlCl_4 + NOCl.$$

La réaction classique (IV) sert à tester le chloroaluminate obtenu


(IV) $$AlCl_3 + MCl \rightarrow MAlCl_4.$$

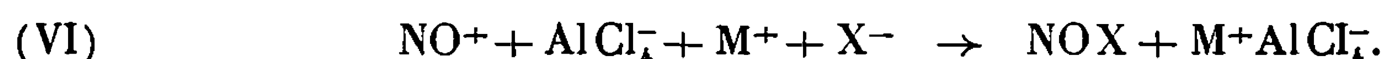
Dans les réactions de type (III), NOCl de la phase gaz a été caractérisé par spectrographie infrarouge. Le dosage du résidu montre qu'il ne contient plus d'azote et qu'il correspond bien, comme pour la réaction (IV), à $MAlCl_4$.

Nous avons tenté une généralisation de la réaction (III) en utilisant non plus les chlorures, mais les bromures et les iodures alcalins. Dans les deux cas, la perte de masse correspond à 1 NO + 1 X par mole de $NOAlCl_4$ et le résidu est $MAlCl_4$ pur; NOBr peut être caractérisé dans la phase gazeuse. On a donc



(V) $$NOAlCl_4 + MX \rightarrow MAlCl_4 + NOX (NO + X).$$

Les réactions (II), (III) et (V) confirment chimiquement la dissociation de $NOAlCl_4$ en NO^+ et $AlCl_4^-$ [4]. Les réactions observées sont à notre avis des réactions entre ions en milieu fondu suivant le schéma général



(VI) $$NO^+ + AlCl_4^- + M^+ + X^- \rightarrow NOX + M^+AlCl_4^-.$$

La réaction (III) a été essayée avec NH_4Cl. Son interprétation est *a priori* plus difficile. En effet la perte de masse est très supérieure à celle que provoquerait un dégagement de NOCl. Nous pensons y revenir ultérieurement.

L'étude des clichés de diffraction X a été faite. Le cliché obtenu pour $NaAlCl_4$ est en accord avec les données des tables. Pour $LiAlCl_4$ et $KAlCl_4$ les résultats (*d* et I/I_0), non publiés à ce jour, sont reportés dans le tableau.

$LiAlCl_4$				$KAlCl_4$			
d (Å).	I/I_0.	*d* (Å).	I/I_0.	*d* (Å).	I/I_0.	*d* (Å).	I/I_0.
5,81.....	22,5	2,39.....	10	4,61.....	40	2,66.....	60
4,89.....	10	2,30.....	10	4,24.....	25	2,55.....	32,5
4,73.....	30	2,23.....	22,5	3,87.....	50	2,51.....	95
4,63.....	40	2,20.....	20	3,70.....	57,5	2,44.....	27,5
3,91.....	27,5	2,17.....	20	3,55.....	52,5	2,33.....	42,5
3,23.....	82,5	2,04.....	10	3,46.....	45	2,28.....	32,5
3,10.....	7,5	1,88.....	52,5	3,25.....	42,5	2,22.....	37,5
2,98.....	65	1,81.....	7,5	3,12.....	62,5	2,16.....	27,5
2,86.....	90	1,72.....	35	3,05.....	37,5	2,13.....	25
2,83.....	100	1,70.....	32,5	2,94.....	100	2,03.....	10
2,73.....	20	1,68.....	35	2,85.....	70	1,97.....	27,5
2,56.....	22,5	1,60.....	27,5	2,77.....	70		

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) G. Monnier, *Ann. Chim.* (Paris), 13, n° 2, 1957, p. 14-57.

(2) G. L. Groshev, *Tr. po. Chim. i. Chim. Tecnol.*, 1, 1964, p. 75-80.

(3) J. Kendall, E. D. Crittenden et H. K. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 963-996.

(4) H. Houtgraaf, *Thèse*, Amsterdam, 1954.

(*Faculté des Sciences, Chimie minérale C.* 8,
B. P. n° 36, *Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés sulfonylés et sels sulfoniques d'hydrazides cycliques.* Note (*) de MM. **André Le Berre** et **Bernard Dumaitre**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Le composé précédemment décrit comme étant la N-benzènesulfonyldihydro-2.3 pyridazinedione-3.6 (1) est en fait le N-benzènesulfonylaminomaléimide (2), tandis que le corps supposé avoir cette dernière structure est réellement le N-benzènesulfonylaminoisomaléimide (4).

La réaction des hydrazides cycliques maléique et phtalique avec un chlorure d'acide sulfonique ne fournit pas de dérivés N-acylés mais seulement les composés O-monoacylés (6). Ceux-ci sont facilement transformés dans l'acide acétique en les sulfonates des hydrazides (7), encore obtenus par simple mélange des réactifs en milieu anhydre. L'existence de ces sels sous une forme tautomère prédominante est brièvement discutée.

On a vu [1] que les structures de certains dérivés acétylés de l'imide et de l'hydrazide maléique doivent être reconsidérées. C'est également le cas de celles qui ont été attribuées aux corps benzènesulfonylés analogues.

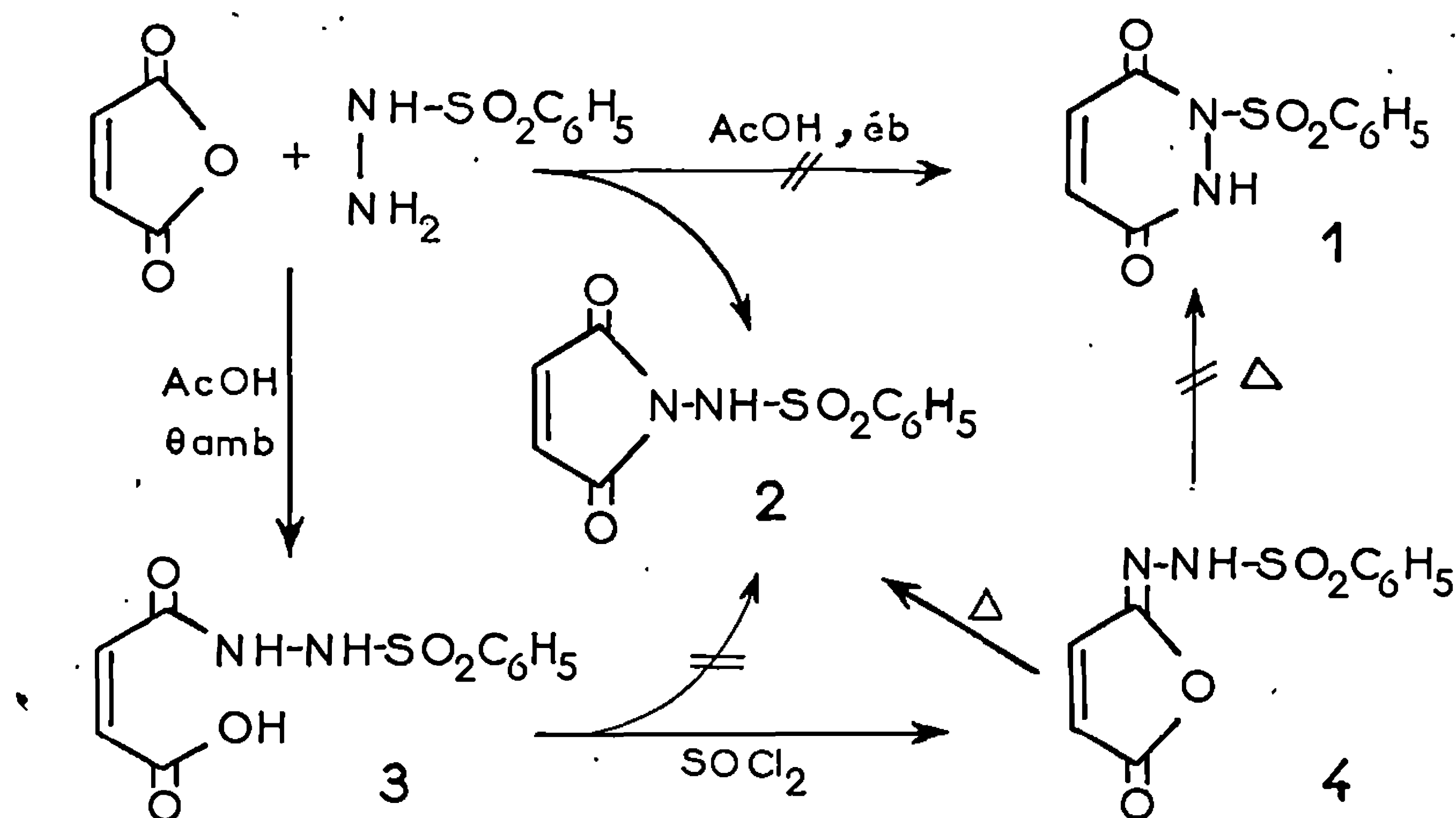
Les deux isomères monobenzènesulfonylés de l'hydrazide maléique, 5 A, ont été décrits, mais seul celui qui serait le O-acylé, 6 A, $R = C_6H_5$, se forme directement par action du chlorure de benzènesulfonyle sur l'hydrazide [2]. Le N-acylé, 1, s'obtiendrait par réaction de la benzènesulfonylhydrazine sur l'anhydride maléique dans l'acide acétique bouillant, alors qu'à froid ces deux réactifs donnent la N,N'-benzènesulfonyl-carboxyacryloyl-hydrazine, 3. Cette hydrazine, 3, serait cyclisée, par le chlorure de thionyle, en N-benzènesulfonylaminomaléimide, 2, lequel se transposerait, par chauffage dans l'acide acétique ou le xylène, en le dérivé N-sulfonylé précédent, 1 [[2], [3]].

Le spectre de R.M.N. de ce dernier corps montre immédiatement que sa structure est autre, car les deux protons éthyléniques sont équivalents $\delta = 7{,}08$, s, $(CD_3)_2SO$. Il s'agit du véritable N-benzènesulfonylaminomaléimide, 2, comme le confirme la similitude de son spectre ultraviolet avec ceux du maléimide et du N-acétylaminomaléimide. Par suite, le produit de déshydratation de la benzènesulfonyl-carboxyacryloylhydrazine, 3, ne peut avoir cette structure d'aminomaléimide, 2. On pense immédiatement qu'il s'agit, comme dans la série acétylée [[1], [4]], du dérivé iso, c'est-à-dire du N-benzènesulfonylaminoisomaléimide, 4, et les spectres de R.M.N. et ultraviolet ($\lambda_{max} = 302$ nm; $\log \varepsilon = 4{,}18$) viennent à l'appui d'une telle structure. Ce produit, 4, se transforme, comme indiqué, par chauffage, mais c'est pour donner, naturellement, l'aminomaléimide, 2, et non la N-benzènesulfonylpyridazinedione, 1, qui, en définitive, n'est pas connue.

Quant au composé formé par chauffage de l'hydrazide maléique avec le chlorure de benzènesulfonyle, il possède bien la structure O-acylée, 6 A, $R = C_6H_5$. Il est, en effet, pratiquement neutre, ce qui ne serait pas le

cas s'il s'agissait du dérivé N-acylé, 1 [(3), (5)]. De plus, on observe dans son spectre d'absorption ultraviolette, très voisin de celui de l'hydrazide, un léger déplacement hypsochrome du maximum comme c'est habituellement le cas pour les dérivés O-substitués, tandis que chez les dérivés N-substitués, au contraire, il s'agit d'un déplacement bathochrome [(5), (6)]. Enfin, son spectre de R.M.N. est compatible avec la structure indiquée.

Si l'on oppose à l'hydrazide maléique, 5 A, d'autres chlorures d'acides sulfoniques, tels le chlorure de méthanesulfonyle, ou le chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle, l'acylation s'effectue toujours à l'oxygène pour donner les corps sulfonylés correspondants 6 A.



Il en est de même lorsqu'on fait réagir ces divers chlorures d'acides sur l'hydrazide phtalique, 5 B, dont le comportement diffère dans certains cas de celui de l'hydrazide maléique (1). Qu'on opère sans autre solvant que le réactif sulfonique, ou mieux dans l'acide acétique où les réactions sont plus faciles et plus rapides, on obtient les dérivés O-acylés, 6 B, dont les structures sont déduites, comme précédemment, de leur neutralité et de leurs spectres ultraviolets et de R.M.N.

Cependant, lorsque les réactions, faites dans l'acide acétique, sont prolongées, les composés O-acylés, 6, sont transformés progressivement. Les produits finalement isolés sont des dérivés d'addition de l'hydrazide maléique ou phtalique et de l'acide sulfonique correspondant au chlorure mis en œuvre. Par ailleurs assez stables et bien cristallisés, ces corps sont extrêmement sensibles à l'humidité qui les dissocie en hydrazide et acide sulfonique; en revanche, il suffit, pour les préparer, de mettre en présence ces deux réactifs dans un solvant anhydre, chloroforme ou acide acétique.

Ces composés d'addition sont vraisemblablement des sels sulfoniques des hydrazides amphotères, 5, comparables par leur stabilité aux sels

d'amides et d'acides forts. Leur formation, à partir des dérivés O-acylés, 6, peut s'expliquer par une acétolyse de ces derniers en l'hydrazide, 5, et un anhydride mixte sulfoacétique qui réagit à son tour sur l'acide acétique pour donner l'acide sulfonique et de l'anhydride acétique. Mais préciser leur structure est plus délicat car la protonation des hydrazides maléique et phtalique, sous leur forme prédominante habituelle hydroxy-oxo ([7]) ou sous une autre forme, peut fournir trois cations tautomères. On peut déjà tenter de différencier ceux-ci par la comparaison de leur spectre d'absorption ultraviolette, avec ceux des divers dérivés mono- et diméthylés des hydrazides. D'après cela, les produits obtenus à partir

5 6 7 (a, b)

A, X = ; B, X = ; $R = C_6H_5$, CH_3, CH_2CH_2Cl

de l'hydrazide maléique paraissent exister principalement sous la forme de sulfonates de dihydroxy-3,6 pyridazinium, 7 A*b*. En effet, le spectre de l'hydrazide dans l'acide méthanesulfonique, donc du méthanesulfonate, 7 A, $R = CH_3$, ($\lambda_{max} = 283$ nm; $\log \varepsilon = 3{,}56$) n'est comparable qu'à celui de la diméthoxy-3,6 pyridazine, lequel, notons-le, est pratiquement le même dans le chloroforme et dans l'acide méthanesulfonique. Mais, on ne peut en dire autant des sels de l'hydrazide phtalique dont la forme prédominante serait plutôt celle d'un sulfonate de l'hydroxy-4 2 H-phtalazinone-1, 7 B*a* : le spectre du méthanesulfonate, 7 B, $R = CH_3$ ($\lambda_{max} = 260$ et 306 nm; $\log \varepsilon = 3{,}53$ et 3,72) diffère nettement de celui de la diméthoxy-1,4 phtalazine et se rapproche, au mieux, de celui de la méthyl-2 hydroxy-4 2 H-phtalazinone-1.

Signalons encore que, dans les spectres de R.M.N. des dérivés maléiques, 7 A, les deux protons éthyléniques apparaissent comme un singulet [$\delta = 7{,}35$, $(CD_3)_2SO$] fortement décalé vers les champs faibles par rapport à celui de l'hydrazide ($\delta = 6{,}96$); un déplacement de même sens, bien que de moindre ampleur, s'observe pour l'hydrazide O,O'-diméthylé ($\delta = 7{,}18$ s). Quant aux dérivés phtaliques, 7 B, leurs spectres de R.M.N. sont, pour les protons aromatiques ($\delta \sim 8$, m sym) peu différents de celui de l'hydrazide ($\delta = 7{,}95$, m sym.).

Ces faits sont insuffisants pour conclure et une étude plus approfondie des sels formés par les acides forts avec les hydrazides cycliques et leurs dérivés doit être faite.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

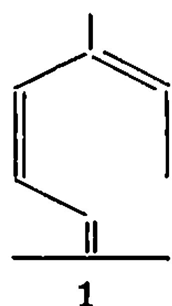
(1) A. Le Berre, J. Godin et R. Garreau, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 570.
(2) H. Feuer et H. Rubinstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5873.
(3) H. Feuer et J. P. Asunskis, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4684.
(4) E. Hedaya, R. L. Hinman et S. T. Theodoropulos, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1311.
(5) J. U. N. Cheinker, T. V. Gortinskaia et T. P. Sycheva, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 217.
(6) K. Eichenberger, R. Rometsch et J. Druey, *Helv. Chim. Act.*, 37, 1954, p. 1293.
(7) A. R. Katritzky et J. M. Lagowsky, *Advances in Heterocyclic chemistry*, Academic Press, New-York, 1, 1963, p. 366-368.

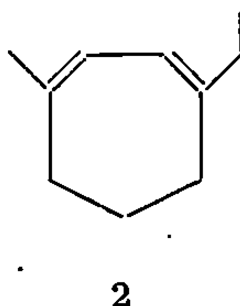
(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

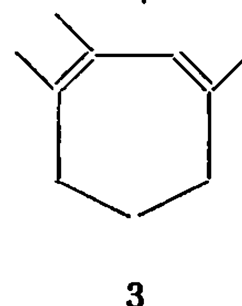
CHIMIE ORGANIQUE. — *Aromatisation du limonène et isomérisation de l'octène-1 catalysées par les produits d'une réaction de cyclisation de l'allo-ocimène.* Note (*) de MM. **Lucien David**, **Alain Kergomard** et Mme **Suzanne Vincent**, présentée par M. Henri Normant.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons montré que le mélange des deux isomères de l'allo-ocimène 1 en solution dans diverses amines, dont l'isopropylamine, se transformait en un mélange complexe de carbures sous l'influence du sodium métallique qui ne se dissout pas dans l'amine. La réaction a lieu à la température ambiante, elle semble se produire à la surface du métal.

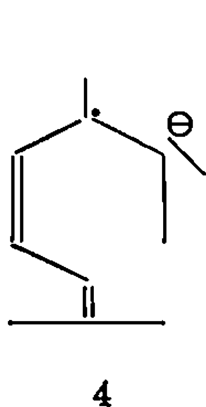
Nous avons déjà indiqué la structure des produits principaux : le méthyl-1 éthyl-4 cycloheptadiène-1.3, 2 et le triméthyl-1.2.4 cycloheptadiène-1.3, 3 :

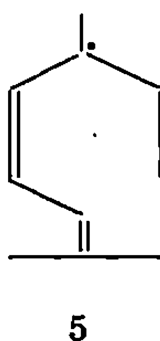

1

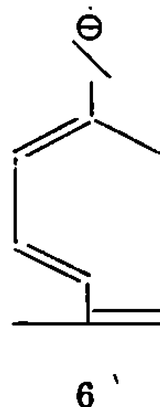

2

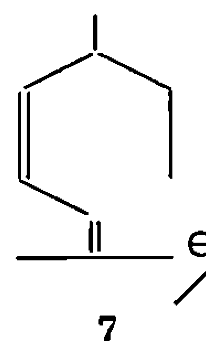

3

Nous proposons le mécanisme suivant pour expliquer cette cyclisation. Le premier stade consisterait en une fixation d'un électron du sodium par l'allo-ocimène conduisant au radical anion 4 :


4


5


6

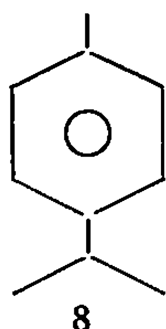

7

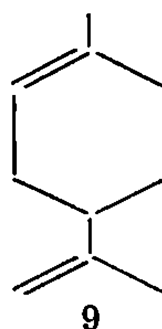
Dans le deuxième stade, le radical anion réagirait avec une molécule d'allo-ocimène pour donner un radical 5 et des carbanions 6 et 7. La cyclisation de 6 et 7 donnerait respectivement les carbanions correspondant aux carbures 2 et 3. La migration des doubles liaisons pour donner le carbanion 6 a déjà été observée dans un cas différent ([2]) sur l'allo-ocimène.

Par ailleurs, les carbanions cyclisés pourraient, eux aussi, réagir sur l'allo-ocimène en donnant, par échange de protons, les carbures 2 et 3 d'une part, les carbanions 6 et 7 de l'autre. On peut rappeler le fait, qu'en fin de réaction, le milieu réactionnel est rouge grenat, la couleur pouvant s'expliquer par la présence de carbanions. De plus, on a vérifié par R. P. E.

que le milieu ne contenait pas de radicaux libres en quantités appréciables. Enfin, la couleur disparaît, dans la solution filtrée, par addition d'eau ou d'alcool.

Du mélange réactionnel, nous avons isolé, en plus des carbures cités, le *p*-cymène 8 en faible proportion. Il ne provient pas de la transformation de l'allo-ocimène, mais de celle du limonène 9 présent comme impureté dans l'allo-ocimène de départ.


8


9

On en a la preuve en cyclisant l'allo-ocimène pur et exempt de limonène, puisqu'on ne retrouve plus de *p*-cymène. Nous avons donc cherché à préciser les conditions de l'aromatisation.

On remarque l'absence de transformation du limonène dans les conditions de cyclisation de l'allo-ocimène, c'est-à-dire dans l'isopropylamine en présence de sodium. Si, par contre, on ajoute 5 ml d'allo-ocimène à 50 ml de limonène dans 100 ml d'isopropylamine en présence de 2 g de sodium, l'aromatisation du limonène a lieu avec un rendement de 70 % après 36 h à la température ambiante. La réaction peut se poursuivre, une fois la cyclisation de l'allo-ocimène terminée.

En effet, si au mélange des carbanions issus de la cyclisation de l'allo-ocimène, la réaction étant terminée, on ajoute du limonène, la réaction d'aromatisation a lieu. L'aromatisation de 10 ml de limonène ajoutés à la solution de carbanions formés à partir de 100 ml d'allo-ocimène (200 ml d'isopropylamine, 4 g de sodium) est terminée après 4 jours. Au cours de cette réaction, la quantité d'hydrogène correspondante à l'aromatisation est recueillie.

La réaction d'aromatisation du limonène décrite présente une certaine analogie avec celle qui se déroule à chaud sous l'influence du dérivé lithié de l'éthylènediamine $LiNHCH_2CH_2NHLi$ étudiée par L. Reggel et coll. ([3]). Par ailleurs, ces auteurs ont également montré que, dans les mêmes conditions, l'octène-1 s'isomérisait en un mélange de carbures contenant principalement les isomères *cis* et *trans* de l'octène-2 (proportions 2 : 3). Nous avons donc cherché à savoir si l'isomérisation de l'octène-1 avait lieu dans les conditions que nous avions précisées pour l'aromatisation du limonène.

On constate encore l'absence d'isomérisation de l'octène-1 dans l'isopropylamine en présence de sodium. Par contre, l'addition de 1 ml d'allo-ocimène à 10 ml d'octène-1 dans 20 ml d'isopropylamine en présence de 0,5 g de sodium provoque l'isomérisation totale, après 18 h, et le mélange

obtenu contient les octènes-2 dans les proportions indiquées par Reggel (détermination par spectroscopie infrarouge).

Enfin, l'isomérisation est totale quand on ajoute 10 ml d'octène-1 aux produits de la réaction de 100 ml d'allo-ocimène dans 200 ml d'isopropylamine avec 4 g de sodium après quatre jours.

Il nous paraît normal d'admettre une certaine analogie entre les mécanismes des réactions d'aromatisation du limonène et d'isomérisation de l'octène-1 dans les conditions que nous venons de décrire et dans celles décrites par Reggel. Nous admettons, par conséquent, que les carbanions produits au cours de la réaction de cyclisation de l'allo-ocimène seraient les agents d'isomérisation et d'aromatisation. Il est remarquable que les carbanions catalysent les réactions décrites à la température ordinaire, alors que le dérivé dilithié de l'éthylène-diamine les catalyse à la température de 90°. De même, le sodium en présence de « promoteurs » aromatise le limonène (4) à la température d'ébullition de celui-ci.

Signalons que l'aromatisation du limonène pas plus que son isomérisation par migration de la double liaison extra-cyclique à l'intérieur du cycle n'ont lieu dans les conditions décrites par Mantione (5) pour l'isomérisation prototropique de l'éthynylcyclohexène (terbutylate de potassium dans le diméthylsulfoxyde).

Nous indiquons enfin que, grâce à l'agitation, la vitesse de cyclisation a été rendue plus rapide que dans les conditions précédemment décrites (1).

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) L. David et A. Kergomard, *Ind. Chim. Belges* (à paraître).
(2) J. E. Milks et J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.*, 30, 1960, p. 888.
(3) L. Reggel, S. Friedman et I. Wender, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1136.
(4) H. Pines et H. E. Eschinazi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6314.
(5) R. Mantione, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1668.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Laboratoire de Chimie organique* 3, 17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)



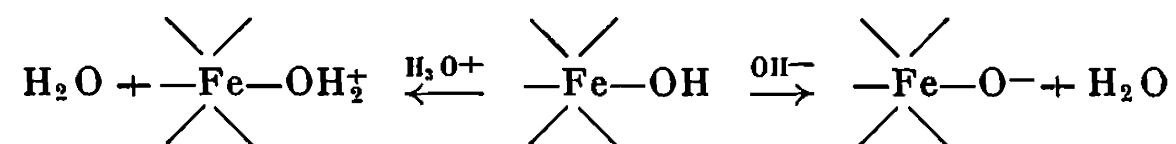
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption des anions phosphoriques à la surface de l'hématite.* Note (*) de M. **Theo Jacobs**, présentée par M. Marcel Roubault.

D'après des mesures électrophorétiques, il a été déterminé que les anions phosphoriques sont adsorbés spécifiquement à la surface de l'hématite. A partir de la chaleur d'adsorption mesurée un mécanisme d'adsorption, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, est proposé.

Des mesures électrocinétiques ont permis de montrer que des particules d'oxyde en suspension aqueuse présentent généralement une surface chargée électriquement. Cette charge est attribuée à une dissociation amphotérique de groupes superficiels MOH, formés lors de l'hydratation de la surface de l'oxyde ([1]). Ce mécanisme est en accord avec le rôle déterminant des ions H_3O^+ et OH^- dans l'établissement de la charge et implique l'existence d'un point de charge nulle (PCN) à un pH déterminé.

En ce qui concerne l'hématite, αFe_2O_3, on peut représenter schématiquement le mécanisme de la réaction à l'interface solide-liquide ([2]).



$$H_2O + -Fe-OH_2^+ \xleftarrow{H_3O^+} -Fe-OH \xrightarrow{OH^-} -Fe-O^- + H_2O$$

Nous nous sommes proposé de déterminer la nature et l'énergie de l'adsorption des anions phosphoriques à la surface de l'hématite, par des mesures électrophorétiques et calorimétriques et par des essais d'adsorption. Les mesures ont été effectuées dans un local thermostatisé à $20 \pm 0{,}5^{\circ}C$.

Échantillon. — L'étude a porté sur un échantillon d'hématite synthétique, finement divisée (« Massachusetts Pigment Corporation »), lavé à l'eau bidistillée par décantations répétées jusqu'à ce que les eaux de lavage aient une conductibilité de quelques μmhos.cm^{-1}. L'examen de cet échantillon aux rayons X n'a pas révélé la présence d'impuretés cristallines et sa teneur en impuretés métalliques est inférieure à 0,03 %, d'après un examen spectrochimique. La surface spécifique B. E. T., déterminée par adsorption de N_2 à $-195^{\circ}C$, suivant une méthode chromatographique [([3]), ([4])], est de 44,6 m^2.g^{-1}.

Mesures électrophorétiques. — Une cellule de microélectrophorèse Northrop-Kunitz ([5]) a été utilisée.

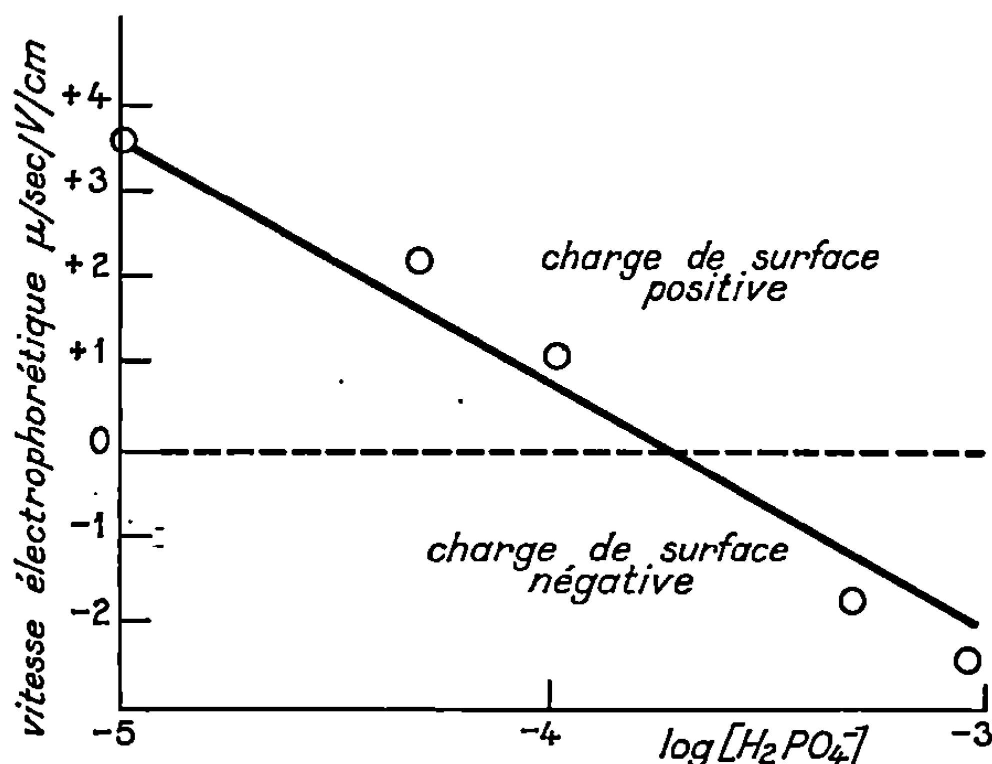
D'une part, en vue de déterminer le point de charge nulle de l'échantillon, on en a préparé des suspensions dans des solutions de HNO_3 ou de KOH de différents titres. D'après la variation de la vitesse électrophorétique enfonction du pH, mesurée après 24 h au moins, le PCN s'établit à pH8.

D'autre part, des suspensions ont été préparées avec des solutions de KH_2PO_4 de 10^{-5} à 10^{-3}M ajustées à pH $4{,}6 \pm 0{,}1$ avec HNO_3 dilué.

A ce pH la surface de l'oxyde est chargée positivement, la concentration en H_3PO_4 et HPO_4^{2-} est négligeable; de plus, pour $[H_2PO_4^-] < 10^{-3}$ M, la précipitation de phosphate ferrique (strengite) est impossible [6].

La variation de la vitesse électrophorétique en fonction du logarithme de la concentration en ions $H_2PO_4^-$, figure ci-après. La neutralisation puis l'inversion de la charge, pour $[H_2PO_4^-] \geq 2.10^{-4}$ M, démontrent le caractère spécifique de l'adsorption des ions $H_2PO_4^-$. Par ailleurs, il a été établi que les ions NO_3^- sont indifférents à la surface de l'oxyde.

MESURES CALORIMÉTRIQUES. — Opérant avec la solution 10^{-3} M (pH 4,6) la chaleur d'adsorption a été mesurée à l'aide d'un microcalorimètre dont la construction est inspirée de l'appareil décrit par Boyd et Harkins [7]. L'élément thermosensible comporte 36 thermocouples cuivre-constantan



sa f. é. m. est mesurée avec un microvoltmètre-enregistreur (« Micrograph B. D. 2, Kipp et Zonen », Delft, P. B.).

Une série de soudures est plongée dans le Dewar de mesure d'une capacité de 750 ml, l'autre dans un Dewar de 250 ml contenant de l'eau bidistillée. Les Dewars sont immergés dans un bac en plexiglass contenant environ 25 l d'eau dont la température est maintenue constante à $20,1 \pm 0,001$°C grâce à un thermostat à circulation (« Ultra-thermostat NBS », Haake, Berlin). Le Dewar de mesure contient : une résistance électrique, le système d'agitation mécanique, le porte-ampoule, un percuteur pour briser l'ampoule et un petit réfrigérant.

Pratiquement : 600 ml de la solution sont introduits dans le Dewar de mesure. L'échantillon ($\pm$ 3 g), préalablement humecté pour éviter l'effet de la chaleur de mouillage, se trouve dans une ampoule en verre scellée à paroi très mince. L'ampoule, reposant en dessous du niveau de la solution, est brisée lorsque l'équilibre thermique est établi (abstraction faite du réchauffement régulier, d'environ 0,2 μV/mn, dû à l'agitation mécanique dans le Dewar de mesure). L'obtention de l'équilibre est accélérée à l'aide de la résistance électrique ou du réfrigérant. Des essais préliminaires ont montré que l'effet thermique dû au bris de l'ampoule est négligeable.

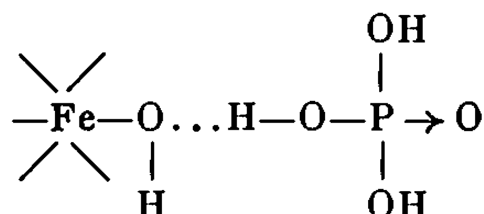
L'enregistrement du thermogramme est suivi de celui de deux étalonnages électriques. L'effet mesuré est exothermique et, d'après deux essais, vaut 0,24 cal/g d'oxyde.

Mesure de l'adsorption. — L'adsorption du réactif est mesurée par la méthode des restes, le phosphore est dosé par spectrophotométrie sous forme de complexe phosphovanadomolybdique.

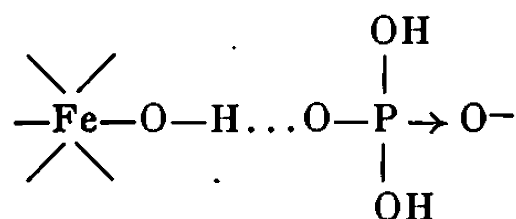
Elle est de 5,2 ± 0,4 mg $H_2PO_4^-$ par gramme d'échantillon. Il en résulte que la chaleur d'adsorption vaut 4,44 ± 0,34 kcal/mole $H_2PO_4^-$.

Conclusion. — Le mécanisme suivant est proposé pour rendre compte des données obtenues.

1. Les charges protoniques, à la surface de l'oxyde, sont neutralisées par les ions $H_2PO_4^-$. Il est à noter que ce phénomène étant légèrement endothermique, l'énergie d'adsorption est un peu plus élevée que celle mesurée. La faible dissociation des molécules H_3PO_4 formées est encore réduite en raison de leur fixation par liaisons hydrogène, ce qui conduit à des sites du type :



2. L'établissement des sites superficiels à charge négative résulte de la formation de liaisons hydrogène entre les OH « non protonés » de la surface, en équilibre avec les groupements hydroxyles protonés (OH_2^+), et les ions $H_2PO_4^-$:



L'énergie d'adsorption correspond essentiellement à la moyenne des énergies de ces deux types de liaisons hydrogène. D'après le mécanisme proposé on peut déduire qu'à la surface de n'importe quel oxyde il y a adsorption spécifique de tout anion d'acide faible qui se prête à la formation de liaisons hydrogène. Cette adsorption se poursuit à des pH plus grands que le PCN, en fonction de la densité des groupes OH, en équilibre avec O^-, subsistants en surface. Elle se produira donc dans une gamme assez étendue de pH.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 177.
(2) G. A. Parks et P. L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 967.
(3) F. M. Nelsen et F. T. Eggersten, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1387.
(4) H. W. Daeschner et F. H. Stross, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1150.
(5) Arthur H. Thomas Co, Philadelphia, Catalogue n° 65.
(6) Th. Jacobs, *Rev. Agriculture* (Bruxelles), 17, 1964, p. 55.
(7) G. E. Boyd et W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1190.

(*Institut de Recherches chimiques du Ministère de l'Agriculture, Molenstraal. Tervuren, Belgique.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Oxydation comparée sous très faible pression d'oxygène d'échantillons pulvérulents de tungstène* W_α *et de tungstène* $W_\beta O_\varepsilon$ *obtenus par réduction de l'anhydride tungstique.* Note (*) de MM. **Jacques Simon** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un travail précédent, nous avions montré que le régime sigmoïde mis en évidence lors de l'oxydation d'échantillons pulvérulents de tungstène α, était d'autant plus accessible expérimentalement que la valeur de la surface massique du métal était plus grande ([1]); mais aucune étude systématique n'avait été effectuée pour déterminer l'influence de la taille des particules et de la nature du composé obtenu par réduction de l'anhydride tungstique, sur le mécanisme de son oxydation, sous faible pression d'oxygène; nous nous proposons, dans cette Note, de donner les résultats d'une telle étude.

1. Dans une première série d'expériences, nous avons effectué l'oxydation dans des conditions identiques ($t_{OX} = 400^\circ C$; $P_{O_2} = 1.10^{-2}$ torr) d'échantillons métalliques obtenus par réduction du trioxyde tungstique ($\sigma = 7{,}8\ m^2.g^{-1}$) sous une pression d'hydrogène sec ($P_{H_2} = 13{,}5$ torr) et à une température t_{RED} comprise entre 780 et 500°C. Une étude antérieure a montré que suivant la valeur de t_{RED} on aboutit à des poudres métalliques de structure et de surface B. E. T. différentes (tableau) ([2]).

t_{RED}	500-600°C.	600-710°C.	710-780°C.
Structure.........	$W_\beta O_\varepsilon$	$W_\beta O_\varepsilon$ et W_α	W_α
Surface B. E. T...	Diminue linéairement de $30\ m^2.g^{-1}$ à $6\ m^2.g^{-1}$		

On obtient alors deux types principaux de courbes liant la quantité d'oxygène fixée au temps, suivant la valeur t_{RED} (*fig.* 1).

a. $t_{RED} > 710^\circ C$. — La courbe sigmoïde correspond au régime « sigmoïde pur » mis en évidence et analysé antérieurement ([1]); la vitesse de la réaction est alors proportionnelle à la surface massique de l'échantillon métallique.

b. $t_{RED} < 600^\circ C$. — La quantité d'oxygène fixée par l'échantillon ne correspond plus à la seule formation de l'oxyde; on décèle, en effet, initialement une prise de poids très rapide correspondant à une absorption d'oxygène qui se superpose au phénomène beaucoup plus lent de la croissance cristalline; seule la vitesse initiale est proportionnelle à la surface massique de la phase originelle.

Pour les valeurs $600^\circ C < t_{RED} < 710^\circ C$ la courbe gravimétrique traduit l'importance de plus en plus grande de ce phénomène initial à mesure que t_{RED} diminue.

L'oxydation du tungstène s'effectue donc différemment suivant qu'on s'adresse à W_α ou $W_\beta O_\varepsilon$; dans le premier cas, la vitesse mesurée est celle de la croissance individuelle des cristallites d'oxyde dépendant de la vitesse

de dissolution de l'oxygène dans un film d'oxyde primaire à l'interface externe, donc de l'étendue de cet interface; dans le cas du tungstène $W_\beta O_\varepsilon$, on mesure simultanément l'absorption rapide de l'oxygène par le solide et la croissance de l'oxyde dont les germes naissent plus vite et en nombre plus grand par suite de l'existence de traces d'oxygène stabilisatrices dans

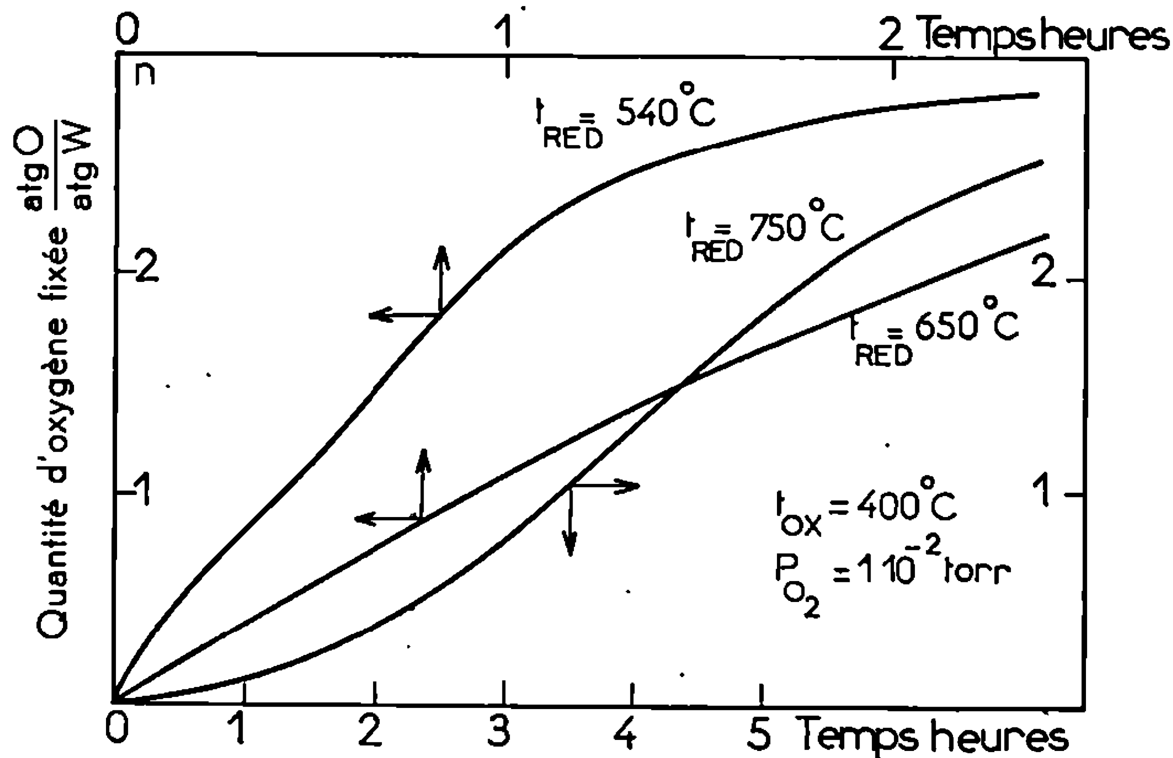


Fig. 1.

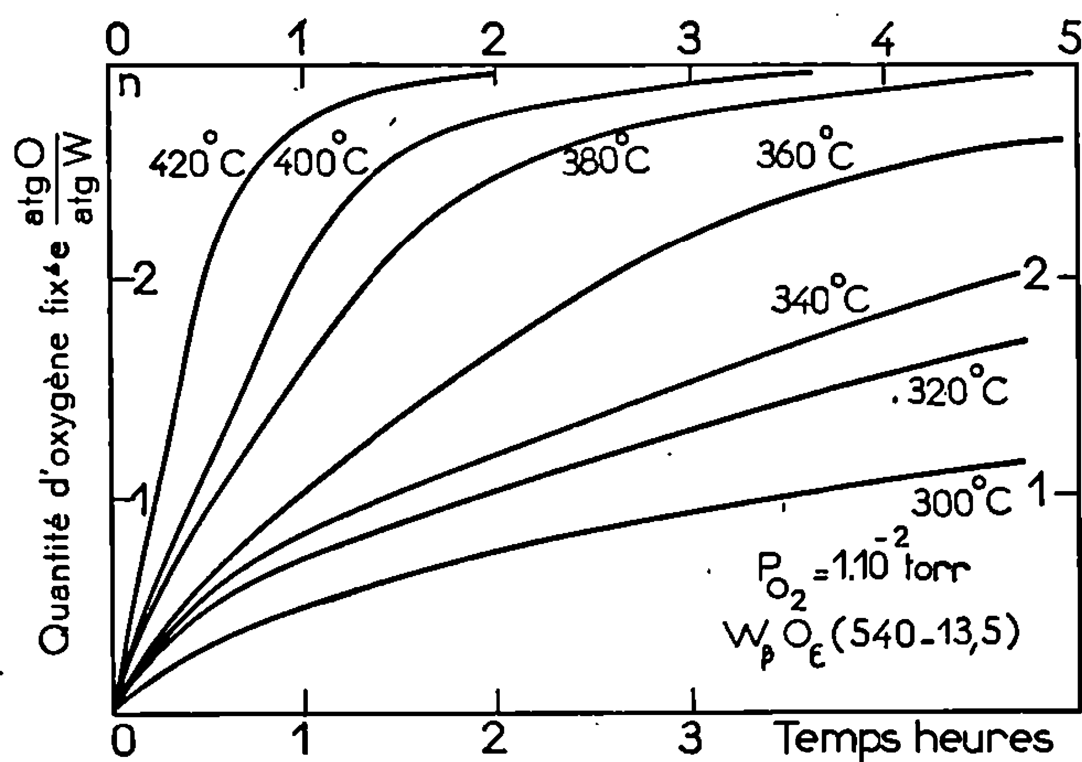


Fig. 2.

le solide ([2]); la deuxième partie de cette Note rend compte de l'étude cinétique de l'oxydation de $W_\beta O_\varepsilon$.

2. Le protocole expérimental est identique à celui de la première partie; les conditions de la réduction sont fixées en vue de la production de $W_\beta O_\varepsilon$ ($t_{RED} = 540°C$, $P_{H_2} = 13,5$ torr) et ce sont les conditions de l'oxydation qui varient maintenant ($300°C < t_{ox} < 420°C$; 1.10^{-2} torr $< P_{O_2} < 10$ torr).

a. Mis à part le phénomène initial d'absorption de l'oxygène par le composé, on doit s'attendre à la formation rapide d'une couche continue et protectrice d'oxyde dont la germination est favorisée par la nature du solide; on constate effectivement qu'après une durée de réaction dont

l'importance diminue avec t_{ox}, la courbe prend une forme parabolique (*fig.* 2) et l'on peut lui appliquer l'équation simplifiée de G. Valensi tenant compte de la variation de la surface métallique en cours de réaction [3].

D'autre part, la valeur de l'énergie d'activation mesurée à quantité donnée d'oxygène fixé varie entre 14 kcal.mole^{-1} ($n = 0{,}30$ at-gO/at-gW) et 30 kcal.mole^{-1} ($n = 2{,}25$); bien que ces valeurs n'aient pas une signification profonde, puisque se rapportant à divers phénomènes d'importance relative variable, on peut néanmoins constater que la valeur mesurée en

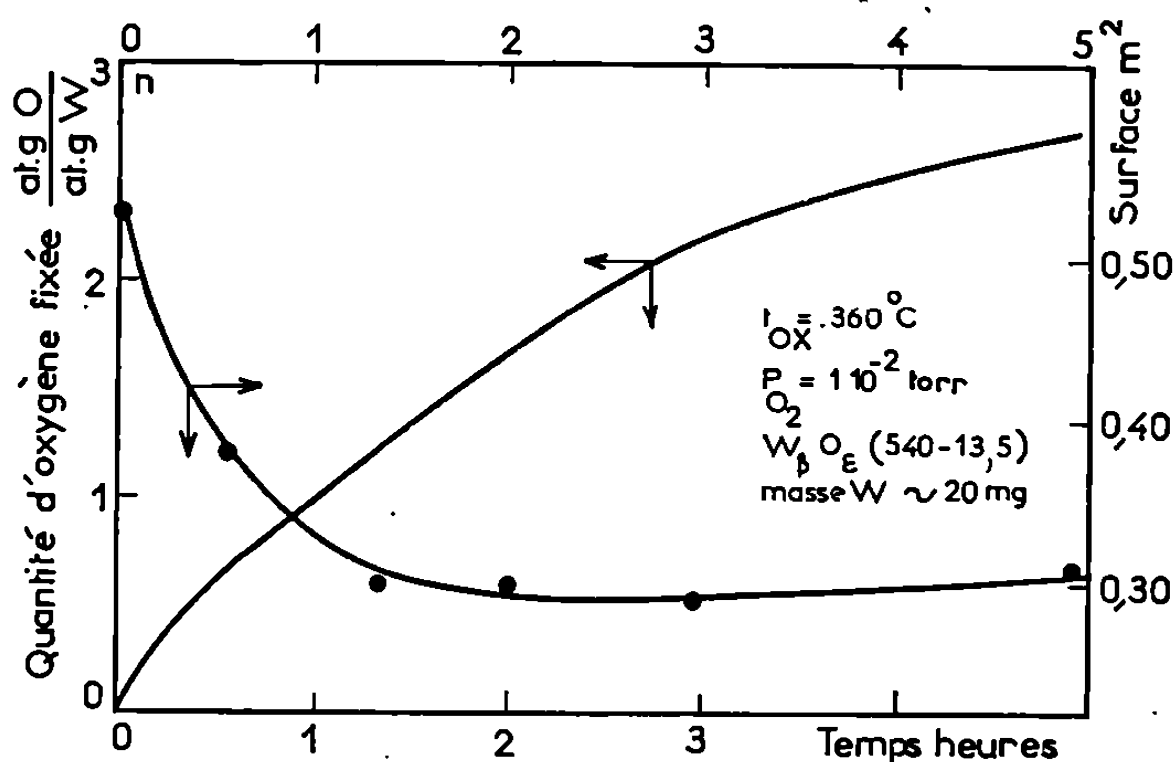


Fig. 3.

fin de réaction tend vers celle du régime parabolique pur trouvée dans le cas du tungstène α (38 kcal.mole^{-1}) [4].

b. Corrélativement, l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse à quantité donnée d'oxygène fixé se manifeste sous la forme $V_n = K_{(n,T)} P^p_{O_2}$; la valeur de p est maximale au début de la réaction ($p = 0{,}5$ entre $n = 0{,}2$ et $n = 1{,}5$ at-gO/at-gW) pour diminuer ensuite. On en déduit que les phénomènes initiaux sont eux-mêmes sous la dépendance d'une chimisorption dissociative de l'oxygène à l'interface externe; puis, une couche d'oxyde protecteur se formant, l'influence de la pression s'exerce de moins en moins comme lors de l'oxydation parabolique du tungstène α [4].

c. Par analyse radiocristallographique, on ne décèle que WO_3 mal cristallisé difficile à différencier de $WO_{2,90}$ et dont le spectre n'apparaît qu'après un degré d'avancement important en même temps que disparaît le spectre de $W_\beta O_\varepsilon$; d'autre part, on ne peut mettre en évidence l'existence des cristallites à forme géométrique simple trouvés dans le cas de l'oxydation du tungstène α dans des conditions identiques.

d. La surface B. E. T. globale de l'échantillon mesurée *in situ* décroît considérablement au début de la réaction (*fig.* 3); ce résultat différencie à nouveau l'oxydation dans des conditions identiques des deux types

de tungstène [4]; il semble possible d'attribuer cette diminution initiale de surface à la formation d'un film d'oxyde primaire qui estomperait le relief externe de l'échantillon ou comblerait les espaces intergranulaires; néanmoins le doute subsiste car ce même composé initial $W_\beta O_\varepsilon$ peut fixer de façon en partie réversible de l'oxygène sous pression très faible (exemple : $P_{O_2} = 1.10^{-2}$ torr) à une température beaucoup plus basse (de — 195 à 50°C) et la diminution de surface B. E. T. qui en résulte est proportionnelle à la prise de poids; la décroissance de surface observée dans les conditions de nos études cinétiques peut donc être en partie due à la chimisorption ou à l'absorption.

En conclusion, les données recueillies à l'aide de nos techniques expérimentales montrent que l'oxydation sous très faible pression du composé $W_\beta O_\varepsilon$ se distingue très nettement de celle du tungstène α dans des conditions identiques; il semble que la nature du composé $W_\beta O_\varepsilon$ rende difficile, voire impossible, la mise en évidence de la croissance de l'oxyde sous la forme non protectrice de pousses individuelles.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

[1] Ph. Dufour et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 384 et 262, série C, 1966, p. 409.

[2] L. C. Dufour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2074 et 1966, p. 2107.

[3] G. Valensi dans *L'oxydation des Métaux* de J. Bénard, I, Gauthier-Villars, 1963, Paris, p. 238.

[4] L. C. Dufour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2333.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'hydrogène sur les ruptures différées d'alliages martensitiques fer-nickel en fonction des traitements thermiques et thermomécaniques.* Note (*) de Mme LUDMILLA HYSPECKA, MM. JACQUES GALLAND, JACQUES PLUSQUELLEC, PIERRE AZOU et PAUL BASTIEN, Membre de l'Académie.

Le comportement sous contrainte d'un acier martensitique à 22 % de nickel, est étudié en présence et en l'absence d'un chargement cathodique en hydrogène. Deux types possibles de rupture différée apparaissent en fonction de la contrainte appliquée. Par ailleurs, on constate une augmentation de la durée de vie des éprouvettes après traitement thermomécanique, par rapport aux résultats obtenus par traitement thermique conventionnel.

L'étude de la rupture différée d'un acier contenant de l'hydrogène est un problème particulièrement important en raison de ses conséquences. Cet effet a été mis en évidence, tant sur les aciers doux ou peu alliés, que sur les aciers à haute résistance mécanique, seule la susceptibilité au phénomène étant différente dans les deux cas [(1), (2), (3)]. Par ailleurs, il a déjà été observé des ruptures différées, *même en l'absence d'hydrogène* (4), sur des aciers à l'état austénitique, récemment trempés depuis la température ambiante jusqu'à — 196°, éventuellement revenus à une température de 100°.

Nous avons cherché à différencier ces deux modes de fragilisation après trempe récente, et nous avons également comparé les résultats obtenus, soit après traitement thermique, soit après traitement thermomécanique, avec ou sans chargement en hydrogène.

Nous avons utilisé des aciers spéciaux (C, 0,40 %; Mn, 0,40 %; Si, 0,45 %; Ni, 22,50 %) permettant l'écrouissage à la température ambiante dans l'état austénitique. Sur ces aciers, furent déterminées en traction simple (vitesse de déformation : 1.10^{-3} s^{-1}) les propriétés mécaniques du métal trempé 30 mn à — 196°, ayant subi au préalable soit un traitement thermique conventionnel, soit un traitement thermomécanique, suivant un processus décrit par ailleurs (5). Les résultats sont donnés au tableau I.

TABLEAU I.

Acier.	Traitement.	Temps de vieillissement (ambiante) (mn).	E. (kg/mm²).	R (kg/mm²).	Striction (%).
A.......	Thermique	20	102,8	167,5	20,2
B.......	Thermique	3	101,3	165,4	33,6
	Thermomécanique	3	114,4	168,0	38,9
C.......	Thermique	20	109,0	151,6	21,5

Nous avons ensuite effectué les essais de rupture différée. Les éprouvettes cylindriques (diamètre : 2 mm), après polissage électrolytique, sont chargées en hydrogène dans une solution acide (pH 1) contenant 1M HCl + 0,1 M N_2H_4, à la température de 23° [6]. La densité de courant est maintenue à la valeur constante de 20 mA/cm². Par ailleurs, il a été tenu compte d'un temps de vieillissement de l'ordre de 20 mn correspondant aux manipulations nécessaires pour la mise sous contrainte à l'ambiante à partir de la température initiale de — 196°.

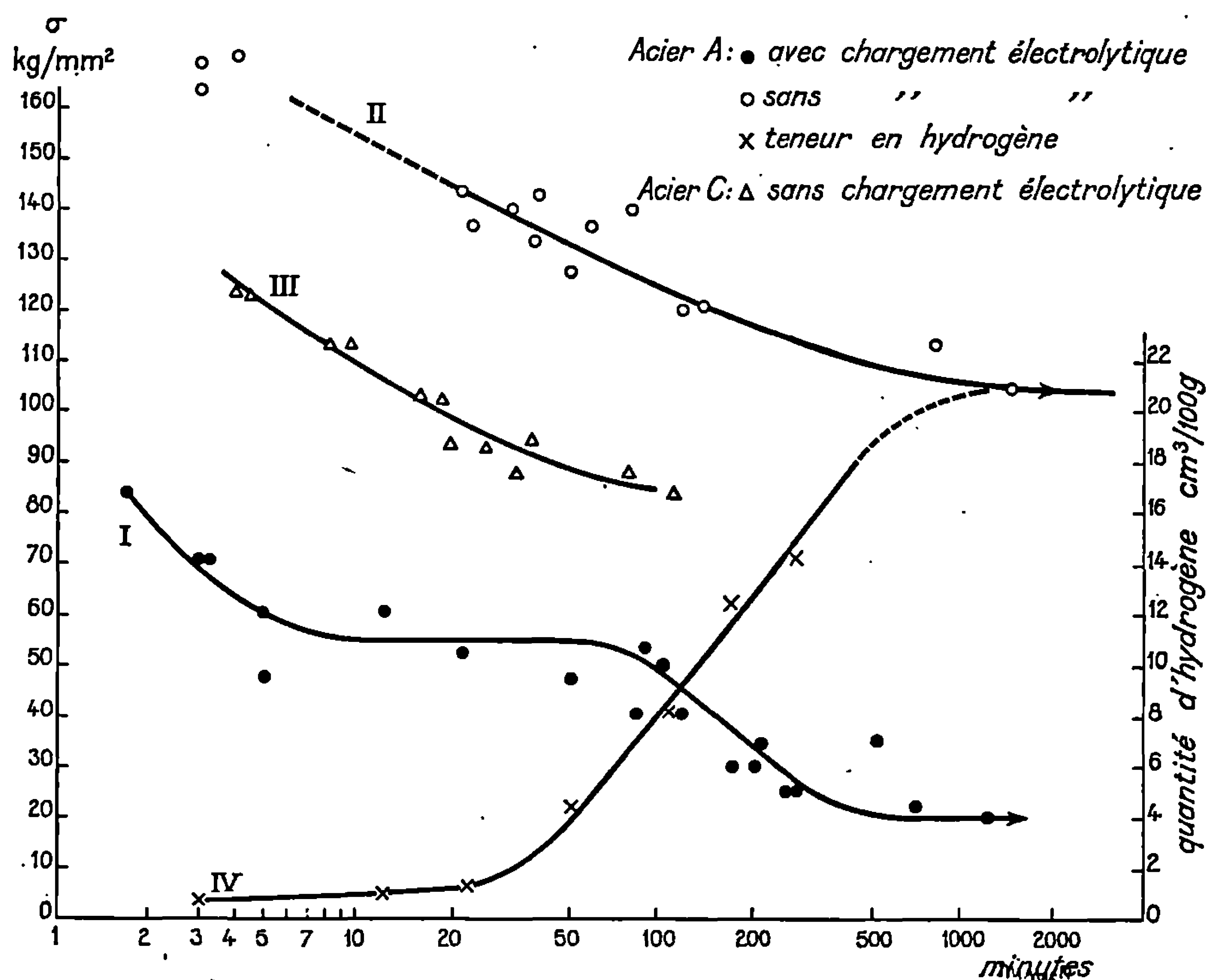


Fig. 1.

Sur la figure 1 nous représentons, après trempe récente, les variations du temps de rupture en fonction de la contrainte appliquée (acier A élaboré à l'air). La comparaison entre les courbes I et II obtenues respectivement avec et sans hydrogène, montre que le phénomène de rupture différée est très sensible à la présence d'hydrogène, celui-ci abaissant notablement le niveau de contrainte que peut supporter l'éprouvette, pour un temps de rupture donné. Nous pouvons remarquer qu'en l'absence de chargement électrolytique, une diminution de la contrainte appliquée augmente le temps nécessaire à la rupture [7]. En vue de vérifier que l'hydrogène résiduel (0,28 cm³/100 g) n'est pas la cause de la décroissance observée sur la courbe II, nous avons effectué les mêmes essais sur un acier C, fondu et coulé sous vide, pour lequel la teneur en hydrogène n'est pas mesurable

à l'aide des appareils utilisés (sensibilité : 0,01 $cm^3/100$ g). La courbe III obtenue alors présente le même aspect que la courbe II, le décalage observé pouvant être interprété par une grosseur de grain d'austénite initiale plus importante pour l'acier C, que pour l'acier A. Dans tous les cas, on n'a observé aucune striction, au niveau de la rupture. La courbe IV de la figure 1 indique les quantités d'hydrogène extraites des échantillons immédiatement après rupture, par dégazage sous vide (1.10^{-5} torr) à 400°. Cette courbe peut être décomposée en deux parties : dans un premier stade, la quantité d'hydrogène reste constante tant que la durée de vie est inférieure à 40 mn, ce qui correspond à des contraintes appliquées supérieures à 50 kg/mm^2; dans un deuxième stade, la quantité d'hydrogène augmente avec le temps de rupture.

On peut également décomposer la courbe I en plusieurs parties. Un premier stade pour des contraintes dépassant 50 kg/mm^2, et pour lequel nous observons une augmentation de la durée de vie lorsque la contrainte diminue. Un deuxième stade correspondant à des contraintes voisines de 50 kg/mm^2, pour lequel la durée de vie peut varier entre 5 et 40 mn; ainsi, pour de tels taux de contraintes, on ne peut prévoir qu'approximativement la durée de vie de l'éprouvette. Un troisième stade correspond à des contraintes inférieures à 50 kg/mm^2. La durée de vie augmente, comme au cours du premier stade, lorsque la contrainte diminue jusqu'à 20 kg/mm^2 : celle-ci est donc la contrainte critique de rupture différée (limite de fatigue statique) au-dessous de laquelle on n'observe plus de rupture différée.

L'ensemble des résultats expérimentaux se groupe dans les premier et troisième stades. En particulier, on constate sur la courbe IV que la quantité d'hydrogène introduite dans l'échantillon n'augmente vraiment qu'au cours du troisième stade de la courbe I. Compte tenu que des ruptures différées sont déjà observées au cours du premier stade et que la teneur totale en hydrogène est très faible, on est conduit à considérer un effet superficiel de ce dernier. Le troisième stade doit correspondre, d'après les courbes I et IV, à un effet volumique de l'hydrogène. C'est surtout cet aspect de la rupture différée qui a été étudié jusqu'à présent par les différents chercheurs. On peut alors penser que le deuxième stade correspond à une transition entre le deux types de fragilisation observés, soit superficielle, soit volumique.

Des lames minces effectuées à partir d'éprouvettes chargées ou non en hydrogène ont également été étudiées par microscopie électronique. En l'absence de vieillissement préalable, on ne trouve aucune différence à l'échelle du grain après rupture entre les états chargés cathodiquement ou non (*fig.* 2). Cependant, il est mis en évidence une perturbation du joint de grain par l'impact de la plaquette de martensite se propageant à grande vitesse ([8]). Des microfissures peuvent même se former au point d'arrêt (*fig.* 3).



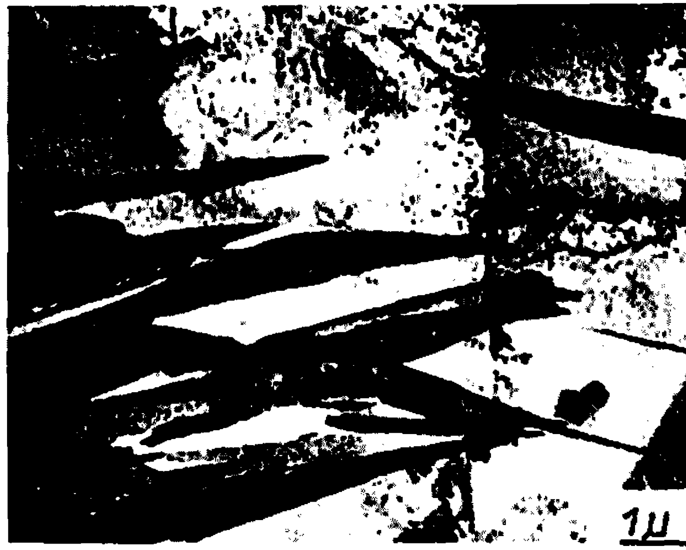


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Structure d'une éprouvette de rupture différée en présence d'hydrogène obtenue par la technique des lames minces.
(3e partie de la courbe I, *fig.* 1.)

Fig. 3. — Effet dynamique d'une plaquette de martensite au joint de l'austénite initiale.

Il a déjà été montré ([5]) que pour un même niveau de contraintes, un traitement thermomécanique augmentait, par rapport à un traitement thermique conventionnel, la durée de vie en rupture différée des éprouvettes récemment trempées, ne contenant pas d'hydrogène. Nous avons donc comparé, sur l'acier B, les courbes de rupture différée obtenues lors d'un chargement cathodique après un vieillissement de 15 jours à la température ambiante (*fig.* 4). Elles présentent le même aspect que celles de la figure 1. Cependant on peut y constater un décalage : à durée de vie égale, le traitement thermomécanique (courbe I) permet aux éprouvettes de supporter des contraintes plus élevées qu'après traitement thermique (courbe II). La variation de la quantité d'hydrogène en fonction de la durée de vie pour les éprouvettes ayant subi le traitement thermique conventionnel présente le même aspect que pour l'acier A (courbe III). D'autre part, le tableau I permet de constater une amélioration des propriétés mécaniques de cet acier après traitement thermomécanique par rapport au traitement thermique conventionnel.

Dans le cas du traitement thermique en l'absence d'hydrogène, l'impact des aiguilles de martensite sur le joint de grain apporte une perturbation importante en ce point (*fig.* 3). Au cours de la mise sous contrainte, les dislocations libres créées par la transformation martensitique viennent s'accumuler sur les obstacles et affaiblissent leur résistance. Il peut s'ensuivre des microfissures, puis des ruptures différées. Dans le cas du traitement thermomécanique, les aiguilles formées sont plus fines, donc les perturbations apportées aux obstacles sont plus faibles, il faudra donc

soit un temps plus long, soit une contrainte plus élevée pour que les dislocations libres puissent être responsables de la rupture différée. En présence d'hydrogène les dislocations libres au cours de leur déplacement balaient l'hydrogène provenant des nuages de Cottrel et des parties parfaites du réseau. L'affaiblissement des obstacles est ainsi accentué et il peut y avoir formation de microfissures en tête des empilements de dislocations. Cette sursaturation locale en hydrogène peut créer, soit des contraintes triaxiales et diminuer les possibilités de glissement (9), soit une adsorption activée

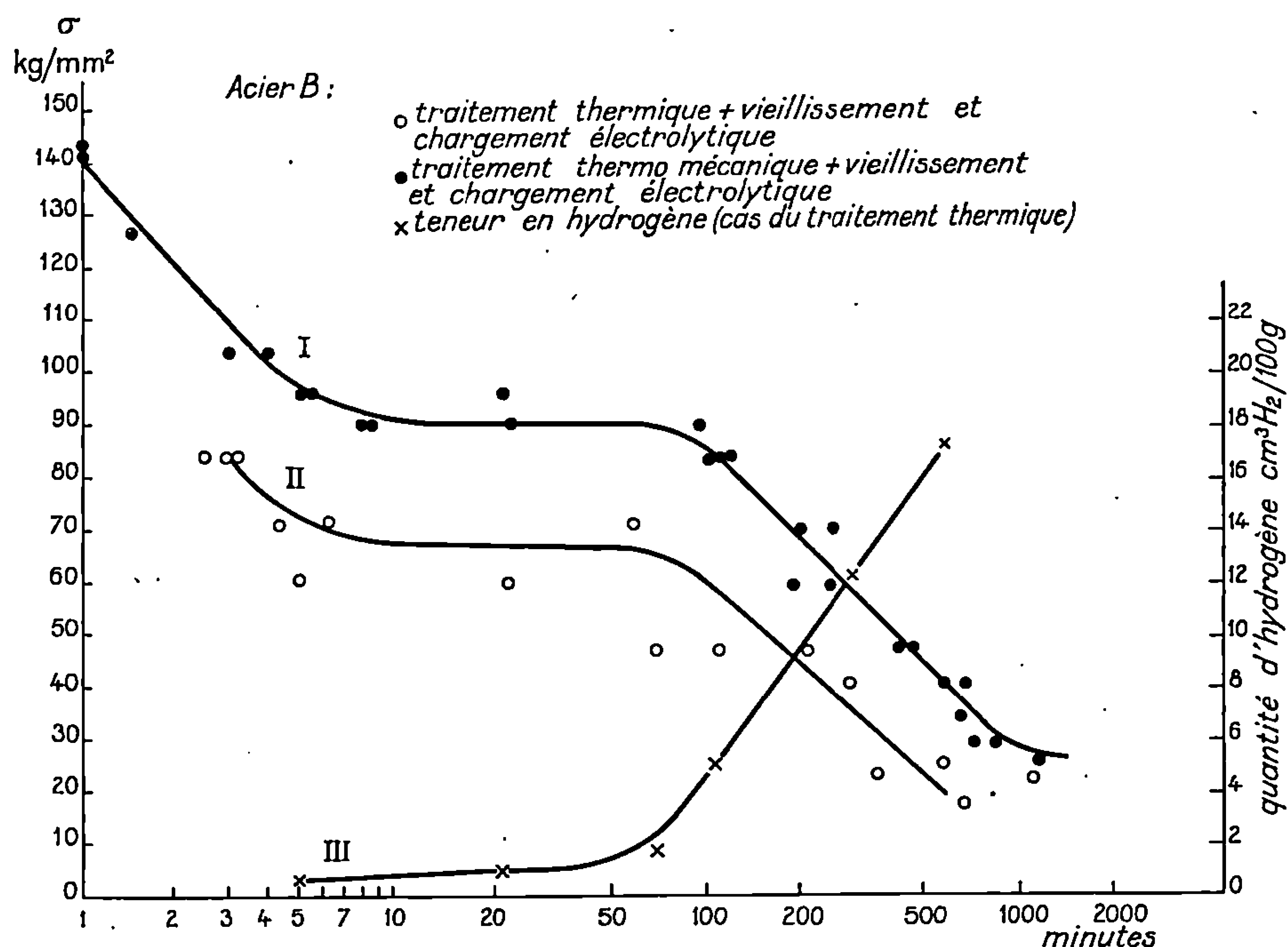


Fig. 4.

de l'hydrogène sur les parois des microfissures, ce qui tend à diminuer l'énergie superficielle, et permet alors la propagation des fissures jusqu'à la rupture pour des contraintes nettement inférieures à celles correspondant au métal non hydrogéné (10) (*fig.* 1).

Lors du vieillissement, les perturbations des joints de grains diminuent par suite d'un réarrangement des dislocations, et les propriétés mécaniques sont améliorées. En l'absence d'hydrogène, on n'observe plus de rupture différée des éprouvettes; par contre, en présence d'hydrogène, on retrouve l'effet classique de sensibilité à la rupture différée des structures éloignées de l'état d'équilibre thermodynamique, telles que la martensite (*fig.* 3). Cet effet apparaît même pour des contraintes appliquées notablement inférieures à la limite élastique, car il y aura toujours quelques grains

du métal convenablement orientés qui permettront un balayage des protons par les dislocations, ce qui entraîne le phénomène de rupture différée.

Les essais de rupture différée décrits ci-dessus nous ont donc permis de confirmer, d'une part, qu'il existait une relation entre la rupture différée et la transformation martensitique en l'absence d'hydrogène, et d'autre part, qu'une martensite hydrogénée présentait une contrainte admissible pour une durée de vie donnée, notablement inférieure à celle correspondant au métal exempt d'hydrogène. Deux processus différents de rupture différée ont également été mis en évidence sur les structures martensitiques. Enfin l'amélioration apportée par le traitement thermomécanique aux caractéristiques mécaniques du métal a été étendue à sa résistance à la rupture différée en présence d'hydrogène.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) P. BASTIEN, *VIIIe Colloque Métallurgie I. N. S. T. N.*, Cadarache, juin 1964.
(2) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 63, n° 12, 1966, p. 1017.
(3) A. R. TROIANO, *Trans. A. S. M.*, 52, 1960, p. 54.
(4) K. MAZANEC et R. SEJNOHA, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1602.
(5) K. MAZANEC et L. HYSPECKA, *Rev. Métall.*, 63, n° 3, 1966, p. 217.
(6) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 263, Série C, 1966, p. 571.
(7) K. MAZANEC, *Hutn. aktuality*, Prague, n° 18, 1961.
(8) C. CRUSSARD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2313.
(9) P. BASTIEN et P. AZOU, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1845.
(10) P. BASTIEN, *Arts et Manufactures* 175, 1967, p. 19.

(Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e et *Institut de Recherches des Usines de Vitkovice, Tchécoslovaquie.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure nouvelle de l'eutectique fer-graphite.* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE RUTH et MICHEL TURPIN, présentée par M. Georges Chaudron.

Du graphite orienté, d'aspect nouveau, a été obtenu par solidification unidirectionnelle d'alliages eutectiques fer-carbone de haute pureté.

Plusieurs auteurs [(1) à (8)] ont déjà solidifié unidirectionnellement l'eutectique fer-graphite, mais sans obtenir plus qu'une légère orientation des lamelles de graphite parallèlement à la direction de croissance. De faibles teneurs en impuretés, soufre par exemple [(4), (7)], modifiant considérablement la structure du graphite, nous avons utilisé des matériaux beaucoup plus purs que ceux de nos prédécesseurs. Après avoir déterminé à nouveau la composition eutectique (9) et mis en évidence une structure particulière dans les alliages très purs (10), nous présentons ici les premiers résultats relatifs au « graphite eutectique orienté ».



Fig. 1. — Coupe transversale (7,5 mm/h). Attaque nital. (G × 200.)

Nous réalisons nos alliages à partir de fer purifié par fusion de zone et de graphite spectrographique. Nous solidifions unidirectionnellement sous vide ou sous argon, dans un four vertical mobile, avec un gradient d'environ 10°C/cm. Nous utilisons généralement des vitesses de solidification de 7,5, 15, 22,5 et 30 mm/h.



Fig. 2. — Coupe transversale (15 mm/h). Attaque nital. (G × 200.)



Fig. 3. — Coupe longitudinale (15 mm/h). Attaque nital. (G × 80.)

Les résultats obtenus sous vide et sous argon sont identiques. Déjà présente à 7,5 mm/h (*fig.* 1), la structure orientée apparaît surtout à 15 mm/h (*fig.* 2) et disparaît pratiquement à 22,5 mm/h. L'orientation du graphite existe en coupes longitudinale (*fig.* 3) et transversale (*fig.* 4). Les plaquettes de graphite orienté, courtes, épaisses, moins espacées que les lamelles habituellement observées dans les mêmes conditions de solidification, semblent indiquer une croissance couplée de l'austénite et du

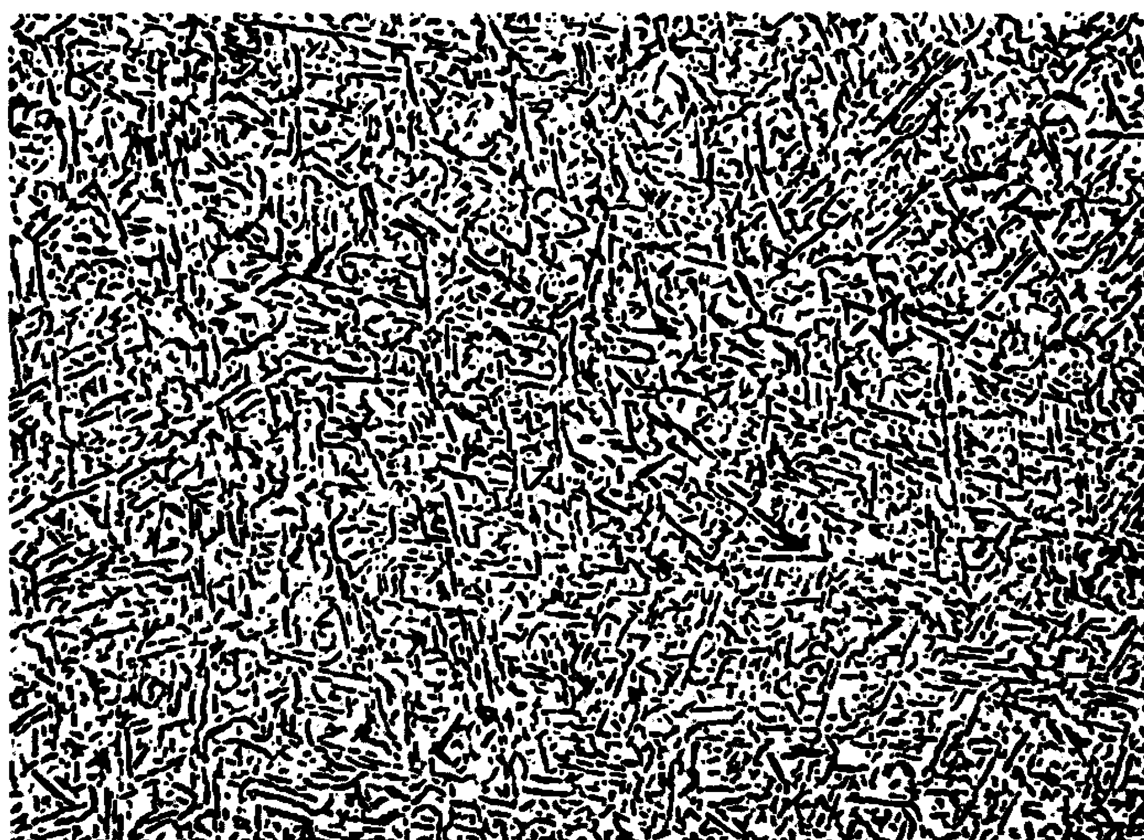


Fig. 4. — Coupe transversale (15 mm/h). Attaque nital. (G × 80.)

graphite, sans projection du graphite en avant de l'interface solide-liquide comme dans le cas des alliages moins purs. La nature et le mode d'action des impuretés efficaces restent imprécis, mais le soufre et l'oxygène semblent parmi les plus importants.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) A. Hellawell et M. P. Wilkinson, *BCIRA J.*, 11, 1963, p. 439.
(2) R. J. Brigham, G. R. Purdy et J. S. Kirkaldy, *Can. Met. Quart.*, 3, 1964, p. 239.
(3) K. D. Lakeland, *BCIRA J.*, 12, 1964, p. 634.
(4) K. D. Lakeland, *J. Aust. Inst. Met.*, 10, 1965, p. 55.
(5) C. H. Cooke et T. W. Smythe, *J. Aust. Inst. Met.*, 10, 1965, p. 245.
(6) R. J. Brigham, G. R. Purdy et J. S. Kirkaldy, *Conference on crystal growth*, Boston, juin 1966.
(7) B. Lux et W. Kurz, *Conference on solidification of metals*, Brighton, décembre 1967.
(8) M. Hillert, *Conference on solidification of metals*, Brighton, décembre 1967.
(9) J.-C. Ruth et M. Turpin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 786.

(Laboratoire de Génie métallurgique, École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Utilisation des mesures de résistivité à basse température et sous champ magnétique comme critère de pureté du fer.* Note (*) de M. **Pierre Merklen**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une simple mesure de résistivité à basse température ne permet pas de classer de façon satisfaisante des échantillons de fer de haute pureté. Nous montrons qu'on augmente la sensibilité de la méthode en plaçant l'échantillon dans un champ magnétique de 1000 Oe parallèle au courant de mesure.

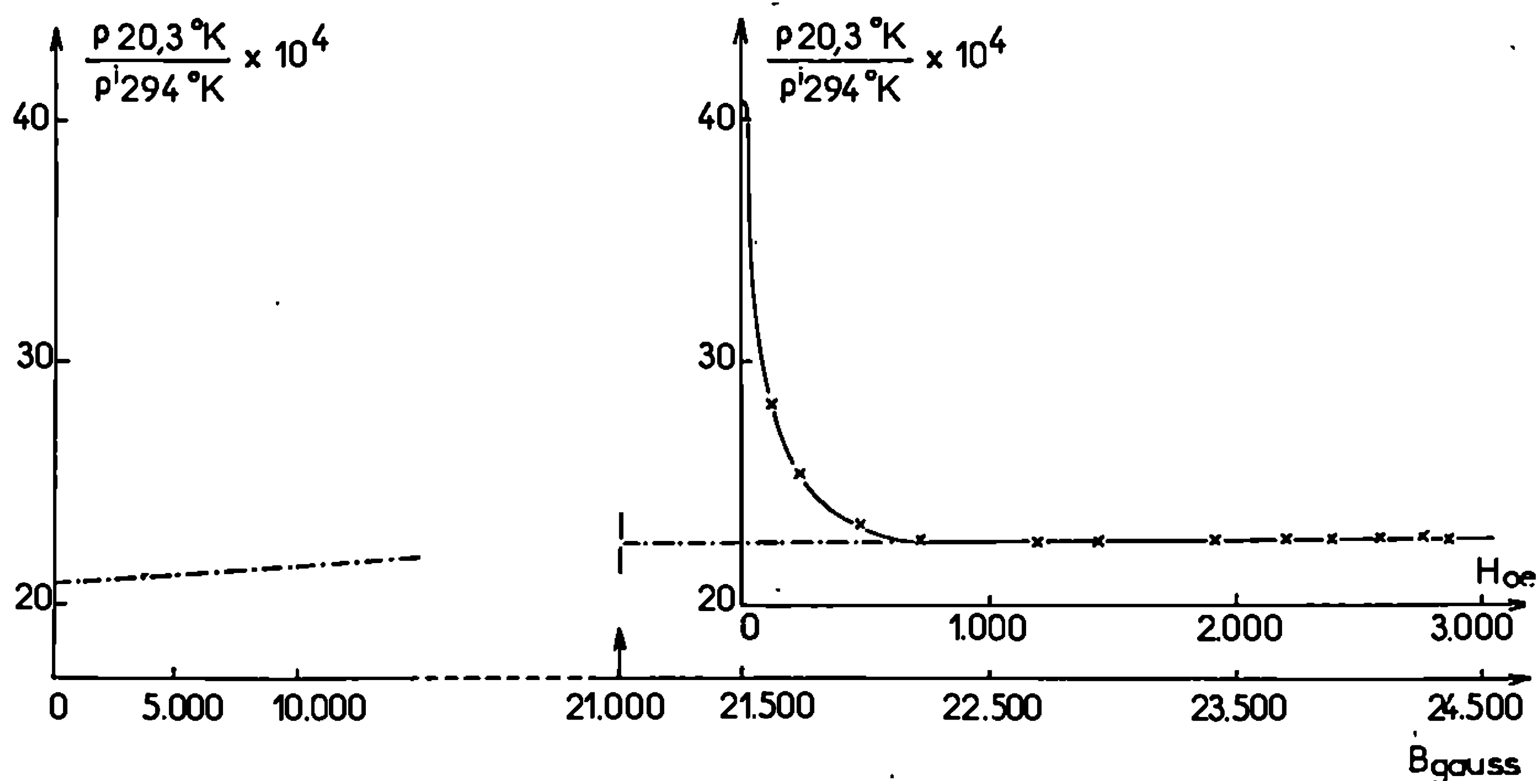
La mesure de résistivité à très basse température des métaux non ferromagnétiques donne une bonne estimation de leur teneur globale en impuretés ([1]). Pour les métaux ferromagnétiques, on doit envisager les interactions possibles entre les électrons de conduction et la structure en domaines de Weiss. La résistivité dépendra alors de l'état d'aimantation des échantillons. La figure présente la courbe de variation du rapport de résistivité $\rho_H = \rho_{20,3}/\rho^i_{294}$ d'un fer très pur lorsqu'on applique un champ magnétique croissant parallèle au courant de mesure. L'échantillon a une teneur globale en impuretés métalliques inférieure à 4.10^{-6} et une teneur en carbone de 17.10^{-6}. Nous observons, comme de précédents auteurs [([2]), ([3]), ([4])], une décroissance très prononcée jusqu'à un champ de 1000 Oe, la résistivité remontant très lentement pour des champs plus élevés.

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer la première partie de la courbe. Certains auteurs ([2]) supposent que les électrons de conduction sont diffusés par les parois de Bloch, qui séparent les domaines ferromagnétiques. L'application d'un champ magnétique tend à faire disparaître les parois, ce qui diminue la diffusion des électrons et donc la résistivité. Berger et de Vroomen ([3]) supposent que la diminution sous faible champ et l'augmentation sous fort champ sont dues à l'action de l'induction interne sur les électrons de conduction. Lorsque le champ magnétique est nul, l'aimantation dans les différents domaines présente des composantes aussi bien perpendiculaires que parallèles au courant de mesure. Les composantes perpendiculaires produisent une augmentation de résistivité beaucoup plus importante que les composantes parallèles. Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur parallèle au courant, tous les vecteurs aimantation vont avoir tendance à s'orienter dans le sens du courant et les domaines défavorablement orientés seront moins nombreux. Il en résultera une diminution de résistivité. Pour les champs extérieurs élevés la résistivité augmente par un effet de magnétorésistance normal.

Schindler et Laroy ([4]) supposent que si l'on pouvait déterminer la résistivité à induction interne nulle, le comportement du fer serait analogue à celui d'un métal non ferromagnétique. Ils proposent donc, pour avoir

une valeur de la résistivité qui soit un critère de pureté, de faire une extrapolation à induction nulle de la courbe de magnétorésistance normale (déterminée vers les forts champs extérieurs). Il nous a été difficile de faire cette extrapolation : en effet notre dispositif ne nous permet pas d'obtenir un champ extérieur supérieur à 3 000 Oe (*fig.* 1); le domaine de champ magnétique exploré correspond donc à une induction presque 10 fois plus faible que l'induction à saturation du fer.

Sur la figure nous avons fait cependant un essai d'extrapolation linéaire à induction nulle. Pour une valeur de $\rho_H = \rho_{20,3}/\rho^i_{294}$, mesurée



sans champ magnétique extérieur, de $40,5 \cdot 10^{-4}$, on trouve $\rho_H = 22,6 \cdot 10^{-4}$ pour un champ magnétique de 1000 Oe et une valeur de ρ_H extrapolée à induction nulle de $21 \cdot 10^{-4}$. Étant donnés l'incertitude sur la loi d'extrapolation à adopter et le fait que la valeur extrapolée diffère relativement peu de la valeur du minimum de résistivité, nous avons pris arbitrairement comme critère de pureté, la résistivité correspondant à un champ magnétique extérieur de 1000 Oe.

Dans le tableau I, nous avons porté les valeurs obtenues pour un certain nombre d'échantillons de fer de puretés très différentes, allant d'un fer pur industriel (fer Armco), à un fer de haute pureté traité par zone fondue (fer N 7). Pour établir une comparaison entre ces diverses nuances de métal, nous avons fait subir aux échantillons des traitements identiques (laminage jusqu'à une épaisseur de 0,20 mm et recuit de 1 h à 800°C sous hydrogène purifié. Nous pouvons remarquer que plus la résistivité à basse température est faible, plus la différence $\Delta\rho_H = \rho_{H\ \text{sans champ}} - \rho_{H\ 1000\ \text{Oe}}$; est grande et que, si les valeurs de résistivité mesurées sans champ magnétique extérieur sont un critère de pureté convenable pour les métaux les plus impurs, il n'en est plus de même pour les métaux les plus purs, pour lesquels les mesures de résistivité sous champ deviennent nécessaires.

TABLEAU L

Métal utilisé.	$\rho_H \times 10^4$ sans champ.	$\rho_H \times 10^4$ avec un champ de 1000 Oe.	$\Delta\rho_H \times 10^4$.
Armco	668	664,5	3,5
ND_2	216	207,5	8,5
JJ_6	173	164,1	8,9
MA_6	143	132	11
27 P	72,6	60,3	12,3
JJ_7	40,1	22,6	17,5
N_7	37,4	16,4	21

Nous nous proposons de déterminer les meilleures conditions expérimentales (températures et atmosphère de recuit) permettant d'utiliser la résistivité sous champ à basse température, comme mesure de pureté, et d'établir une corrélation quantitative entre la valeur de résistivité ainsi mesurée et la concentration en impuretés dosées dans les différents échantillons.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) M. CARON, *Thèse*, Paris, 1955 (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 328).
(2) W. A. REED et E. FAWCETT, *Phys. Rev.*, 136 A, 1964, p. 422.
(3) L. BERGER et A. R. DE VROOMEN, *J. Appl. Phys.*, 9, 1965, p. 2777.
(4) A. I. SCHINDLER et B. C. LAROY, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 3610.

Centre d'Études de Chimie Métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Tétraèdres de défauts d'empilement introduits par trempe et recuit dans l'argent, l'argent sulfuré, le cuivre et l'alliage* $AuCu_3$. Note (*) de MM. MICHEL THOMÉ, MARC CONHAT et MICHEL FAYARD, présentée par M. Georges Chaudron.

Des tétraèdres de défauts d'empilement résultant de l'élimination de lacunes introduites par trempe sont observés sans différences notables dans l'argent et l'argent sulfuré ainsi que dans du cuivre électrolytique. De même on observe de tels tétraèdres dans le domaine désordonné de l'alliage $AuCu_3$.

L'élimination par recuit des lacunes introduites par trempe dans des métaux à énergie de défaut d'empilement assez basse (Au, Ag, Cu, etc.) conduit à la formation de tétraèdres de défauts d'empilement souvent observés au microscope électronique depuis les travaux de Silcox et

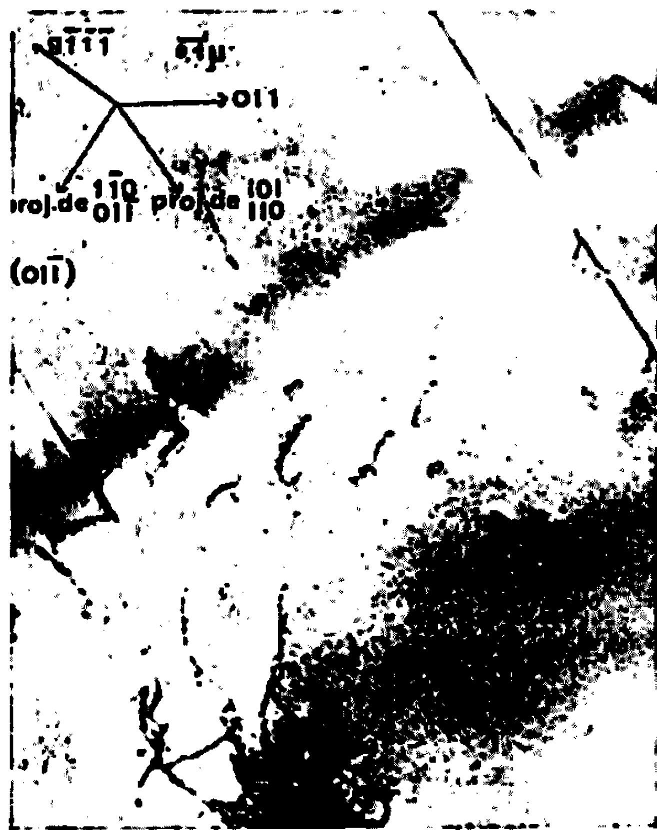


Fig. 1.


Fig. 2.

Fig. 1. — Tétraèdres de défauts d'empilement dans l'argent 99,999 %.

Fig. 2. — Tétraèdres de défauts d'empilement dans l'argent contenant 0,013 % de soufre.

Hirsch [1] sur l'or trempé. De nombreux auteurs ont insisté sur la nécessité d'utiliser des métaux de très haute pureté pour pouvoir observer ce type de défaut, en particulier dans le cas du cuivre. Clarebrough et coll. ont observé récemment des tétraèdres dans le cuivre de zone fondue [2] alors que des échecs assez nombreux avaient été enregistrés dans la recherche de tels défauts dans les cuivres commerciaux.

Nous avons trempé dans l'eau salée à — 10°C environ différentes lames (d'épaisseur 0,1 mm environ) recuites sous argon, purifié par passage sur un alliage de titane-zirconium chauffé à 800°C. La pression d'argon était de 1 torr environ. La température de recuit était proche de la température de fusion du métal ou de l'alliage considéré. Il est fréquent que la lame soit partiellement fondue. Les déformations sont réduites en fixant la lame métallique sur un support de silice.

Des lames d'argent commercial (« Johnson-Matthey » 99,999 %) ont été trempées ainsi, et recuites à 600°C pendant 10 mn. Des tétraèdres y sont

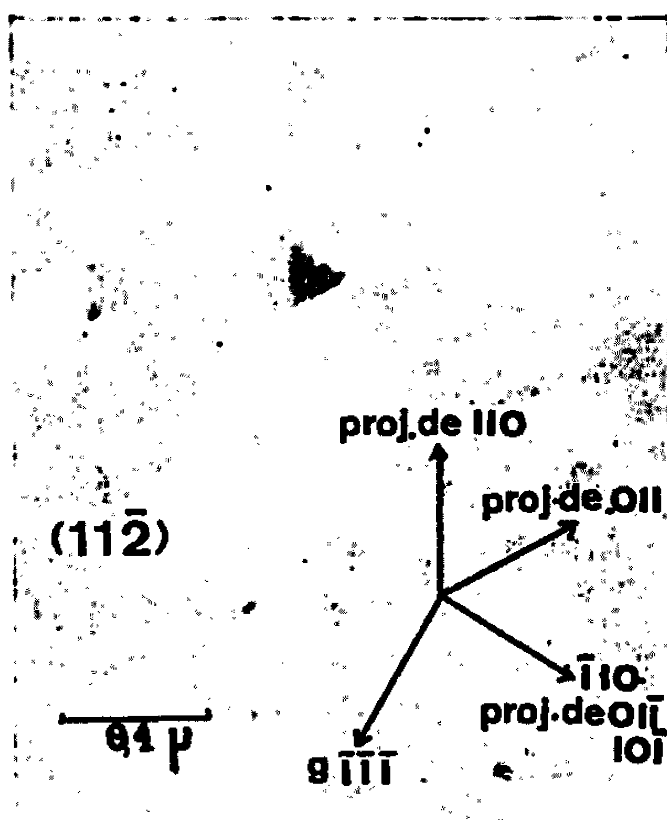


Fig. 3. — Tétraèdres de défauts d'empilement dans l'argent contenant 0,005 % de soufre.

visibles (*fig.* 1), la dimension moyenne de leur arête est voisine de 400 Å. Des expériences identiques ont été effectuées sur deux échantillons d'argent de même origine contenant en poids 0,005 et 0,013 % de soufre marqué par l'isotope radioactif $\beta^{35}S$. La teneur en soufre est vérifiée après trempe par comptage du rayonnement β. Nous avons constaté qu'après recuit de 10 mn à 600°C les tétraèdres existaient avec des dimensions très voisines du cas de l'argent non sulfuré (*fig.* 2 et 3).

Une étude d'élimination de lacunes dans le cuivre et ses alliages avec l'or nous a conduits tout d'abord à examiner du cuivre commercial (« Johnson-Matthey » 99,999 %) trempé de la même façon. Nous avons après recuit de 2 h à 150°C observé (*fig.* 4) des tétraèdres de 200 Å d'arête.

Un alliage $AuCu_3$ a été trempé puis recuit 30 mn à 500°C c'est-à-dire au-dessus de la température critique de transformation ordre-désordre (380°C). Nous y avons observé des tétraèdres de défauts d'empilement (*fig.* 5) et quelques boucles.

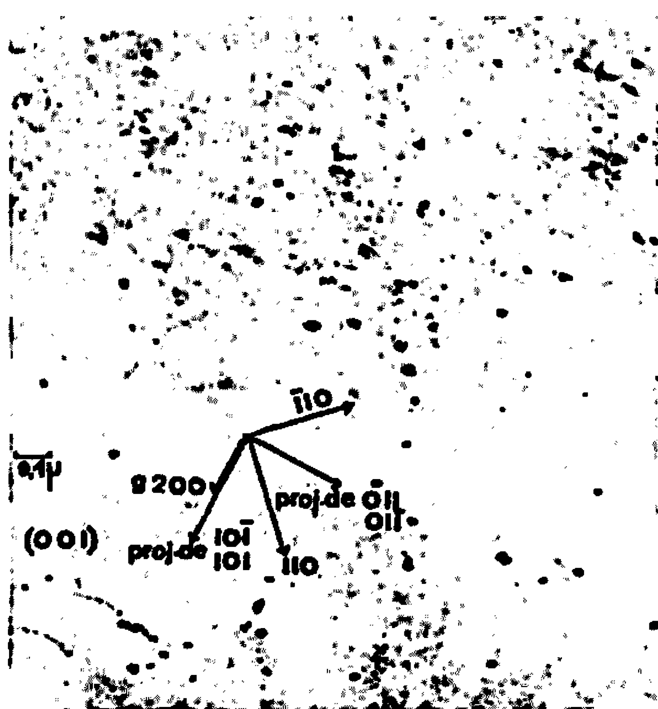


Fig. 4.



Fig. 5

Fig. 4. — Tétraèdres de défauts d'empilement dans du cuivre électrolytique 99,999 %.

Fig. 5. — Tétraèdres de défauts d'empilement dans l'alliage $AuCu_3$.

Nous sommes donc tout à fait en accord avec une publication récente de Camanzi et coll. ([3]) indiquant qu'une pureté très poussée n'était sans doute pas absolument nécessaire pour que des tétraèdres de défauts d'empilement de taille importante résultent de l'élimination des lacunes.

Enfin on peut constater que les tétraèdres de défauts d'empilement existent dans $AuCu_3$ aussi bien dans le domaine ordonné (Camanzi et coll.) que dans le domaine désordonné.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

([1]) J. M. Silcox et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 72.
([2]) L. M. Clarebrough, R. L. Segall et M. H. Loretto, *Phil. Mag.*, 13, 1966, p. 1285.
([3]) A. Camanzi, G. Schiench et E. Rimini, *Phil. Mag.*, 16, 1967, p. 1207.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.*)

MÉTALLURGIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Application du four à plasma à la préparation de fer de pureté élevée.* Note (*) de MM. **Bernard Rondot, Pierluigi Antoniucci, Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Grâce à l'utilisation d'un four à plasma à induction de courants de haute fréquence, alimenté par un mélange d'argon et d'hydrogène, nous avons pu réaliser une purification extrêmement rapide et poussée d'un fer pur industriel; le carbone et l'oxygène, en particulier, sont éliminés jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10^{-6} et donc inférieures à celles que permet d'atteindre la fusion de zone sous hydrogène.

Au cours d'un Colloque international tenu à Paris sous les auspices du Centre National de la Recherche Scientifique [1], nous avons eu l'occasion d'attirer l'attention des métallurgistes sur l'impossibilité pratique d'obtenir, par fusion de zone sous hydrogène, des fers présentant une concentration en carbone inférieure à 5 à 6.10^{-6}; cette limite observée dans le déroulement de la purification était attribuée à la lenteur de la réaction de décarburation par l'hydrogène aux températures généralement utilisées dans la fusion de zone du fer (de 1600 à 1700°C). Des constatations en tout point identiques peuvent également être faites en ce qui concerne l'impureté oxygène.

Nous avons pensé que l'utilisation de températures très élevées — telles que celles qui peuvent être produites dans un four à plasma — permettrait de franchir une nouvelle étape dans la purification poussée des métaux. Dans les dispositifs de ce genre, il est en effet possible d'associer une atmosphère judicieusement choisie et des températures très élevées. Nous nous sommes orientés vers l'emploi de mélanges gazeux à base d'argon additionné de petites quantités d'hydrogène; le rôle de l'hydrogène est double : d'une part, il relève sensiblement la température maximale atteinte et, d'autre part, crée une atmosphère particulièrement réactive vis-à-vis des impuretés non métalliques du métal en fusion.

Nous avons utilisé un four à plasma haute fréquence, mis initialement au point au Laboratoire de Vitry il y a quelques années, et dans lequel l'ionisation du fluide plasmagène est assurée par des courants haute fréquence d'origine inductive [2]. Le fluide est constitué par un mélange argon-hydrogène à 5 % d'hydrogène, circulant sous un débit de 42 l/mn dans un tube de quartz dont la partie inférieure est entourée d'un inducteur comportant quelques spires; le métal à traiter est placé sur un creuset de cuivre refroidi par l'eau et susceptible de se déplacer rapidement selon une direction coïncidant avec l'axe du tube de quartz qui constitue le four proprement dit. Dans nos conditions actuelles, nous pouvons traiter

environ 3 g de métal par expérience. Le métal fondu est porté à une température moyenne estimée à environ 2 600°C; il se rassemble sous forme d'un globule animé d'un mouvement tourbillonnaire favorable à une bonne purification. La fusion dure, suivant les cas, de quelques secondes à quelques minutes; dès l'extinction du plasma, le creuset est rapidement monté à l'intérieur du tube dans lequel continue à circuler le fluide plasmagène; le métal est ainsi préservé de toute pollution au cours de son refroidissement qui intervient en quelques secondes.

Dans ce qui suit, nous avons choisi comme matériau de départ un fer pur industriel, le fer OH ([3]) caractérisé, comme le montre le tableau d'analyses ci-dessous, par une bonne pureté en éléments métalliques étrangers, une concentration moyenne en carbone et enfin, une teneur élevée en oxygène, résultant de son mode d'élaboration.

Tableau d'analyses du fer OH *en* 10^{-6}.

Carbone	120	Silicium	30 à 40
Oxygène	1500	Nickel	14
Azote	10 à 20	Cobalt	5
Phosphore	30	Cuivre	5
Soufre	15	Chrome	11
Manganèse	85	Molybdène	0,12

Les opérations de fusion du fer dans le four à plasma, réalisées dans les conditions succintement indiquées ci-dessus, provoquent une élimination extrêmement rapide et poussée des impuretés carbone et oxygène; ainsi par exemple, dans le cas d'échantillons de 3 g, les teneurs en ces deux éléments tombent à des valeurs comprises entre 5 et 10.10^{-6} après seulement une demi-minute de traitement; après 4 à 5 mn, ces valeurs atteignent couramment 2.10^{-6} et sont donc inférieures à celles que permet d'obtenir le traitement de fusion de zone sous hydrogène ([1]). Il est important de signaler ici que les dosages de carbone et d'oxygène reposent sur des techniques très sensibles de chromatographie en phase gazeuse; le carbone est analysé sous forme de gaz carbonique après combustion du métal ([4]), tandis que l'oxygène est analysé directement sous forme d'oxyde de carbone extrait sous courant d'hélium d'un four de fusion à creuset de graphite ([5]). En ce qui concerne les impuretés métalliques, leur dosage par radioactivation est en cours dans les fers traités par le plasma; on peut espérer en particulier que certaines impuretés à tension de vapeur élevée seront bien éliminées : c'est le cas du manganèse, impureté métallique majeure du fer OH.

En terminant, nous signalerons que le four à plasma permet la réalisation très commode d'autres processus de purification, par exemple celui qui fait intervenir l'oxydation totale du fer de départ à température très élevée, puis la réduction de la magnétite ainsi formée ([1]).

Dans une prochaine publication, nous nous proposons d'analyser de façon plus quantitative les mécanismes et les cinétiques des réactions de purification réalisées dans le four à plasma.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) J. MONTUELLE, J. BIGOT, J.-C. DURAND et TH. CHAUDRON, *Colloque international du C. N. R. S. sur le fer de très haute pureté; propriétés physiques et chimiques*, Paris, 26-30 septembre 1966 (à paraître dans *Mém. scient. Rev. Mét.*, 1968).

(2) F. GALTIER, F. LEPRINCE-RINGUET, J. REBOUX, R. COLLONGUES et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 255, 1962, o. 2539.

(3) Le fer OH, produit conjointement par l'Office national des Industries de l'Azote et les Aciéries d'Imphy, est obtenu par des traitements successifs d'oxydation et de réduction.

(4) J. C. DURAND, TH. CHAUDRON et J. MONTUELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.

(5) P. ANTONIUCCI, J.-C. DURAND et J. MONTUELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.. 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne*).

MÉTALLURGIE. — *Sur la purification du zirconium en oxygène par distillation.*

Note (*) de MM. **Pierre Ailloud**, **Louis Renucci** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent une technique de purification du zirconium en oxygène par distillation du monoxyde ZrO. Les fusions, par induction, sont effectuées sous ultravide statique. Cette méthode est appliquée à un alliage synthétique zirconium-oxygène à 1275.10⁻⁶ d'oxygène. Après un traitement de 20 h à une température légèrement supérieure au point de fusion, la teneur en oxygène a été abaissée de 70 % alors que la perte de poids de l'échantillon n'était que de 3,8 %. Il est ainsi possible d'obtenir, avec un bon rendement, la purification en oxygène de petites quantités de zirconium.

Des fusions effectuées antérieurement au four à bombardement électronique, sous un vide dynamique de 10^{-5} torr, avaient montré que des alliages zirconium-oxygène concentrés (15 atomes % d'oxygène) se purifiaient en oxygène par distillation du monoxyde ZrO [1]. Nous étudions ici la purification en oxygène d'alliages zirconium-oxygène dilués. Les fusions sont effectuées sous ultra-vide statique c'est-à-dire en l'absence de toute pollution par l'atmosphère.

L'échantillon, d'un poids compris entre 2 et 4 g, est placé sur un support refroidi constitué d'un simple tuyau de cuivre replié. Le tube laboratoire, en silice fondue, est relié par l'intermédiaire d'une vanne à une pompe ionique. Le chauffage est assuré par un inducteur haute fréquence situé à l'extérieur de l'enceinte. Les opérations successives sont les suivantes : nous procédons tout d'abord au dégazage de l'installation durant 3 jours à environ 100°C. Après retour à la température ambiante, la pression s'abaisse à moins de 2.10^{-9} torr. L'échantillon est alors chauffé progressivement et dès sa fusion, nous fermons la vanne. La pression se fixe à 2.10^{-7} torr et s'y maintiendra durant tout le traitement. L'échantillon, fondu en totalité, prend l'aspect d'une goutte dont la forme change au cours du temps; il est donc impossible d'en connaître la surface à chaque instant. On observe de plus la formation d'un dépôt sur le tube, ce dépôt provient de la distillation.

Un alliage zirconium-oxygène de concentration atomique $7\,250.10^{-6}$ (soit $1\,275.10^{-6}$ en poids) est préparé en oxydant à 500°C du zirconium de haute pureté. Une partie de cet alliage est prélevée après homogénéisation par fusion, pour en mesurer l'accroissement de résistivité électrique dû à l'introduction d'oxygène. L'autre partie est traitée ainsi que nous venons de le décrire. Après un traitement de 20 h, l'excès de résistivité, dû à la présence d'oxygène, est abaissé de 70 % : la concentration atomique finale en oxygène est donc de $2\,175.10^{-6}$. La perte de poids subie par l'échantillon au cours de ce traitement est de 3,8 %.

En régime moléculaire, le nombre d'atomes de zirconium, (dN_{Zr}), distillés durant le temps dt est :

$$(I)\qquad dN_{Zr} = \frac{a\,P_{Zr}\,S\,dt}{\sqrt{M_{Zr}T}}.$$

de même le nombre de molécules de monoxyde ZrO, (dN_{ZrO}), distillées durant le même temps dt est :

$$(II)\qquad dN_{ZrO} = \frac{a\,P_{ZrO}\,S\,dt}{\sqrt{M_{ZrO}T}},$$

formules où a est une constante, M_{Zr} et M_{ZrO}, sont les masses molaires du zirconium et du monoxyde, S et T sont la surface et la température de la goutte fondue. La pression du zirconium P_{Zr} au-dessus de l'alliage dilué sera égal à P^0_{Zr}, la tension de vapeur du zirconium à la température considérée. Nous supposerons que la pression de monoxyde P_{ZrO} est proportionnelle à la concentration en oxygène dans l'alliage : $P_{ZrO} = KC$.

A tout instant, la concentration en oxygène dans cet alliage dilué est égale au rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de zirconium $C = N_0/N_{Zr}$. L'évaporation entraîne une variation de la concentration en oxygène dans l'alliage fondu :

$$\frac{dC}{C} = \frac{dN_0}{N_0} - \frac{dN_{Zr}}{N_{Zr}}.$$

Comme nous opérons en vide statique, la diminution du nombre d'atomes d'oxygène (dN_0) est rigoureusement égale au nombre de molécules de monoxyde ayant distillé (dN_{ZrO}) :

$$(III)\qquad \frac{dC}{C} = \left[\frac{N_{Zr}}{N_0}\,\frac{dN_0}{dN_{Zr}} - 1\right]\frac{dN_{Zr}}{N_{Zr}} = \left[\frac{1}{C}\,\frac{dN_{ZrO}}{dN_{Zr}} - 1\right]\frac{dN_{Zr}}{N_{Zr}}.$$

Le rapport dN_{ZrO}/dN_{Zr} se déduit des équations (I) et (II) :

$$\frac{dN_{ZrO}}{dN_{Zr}} = \frac{K.C}{P^0_{Zr}}\sqrt{\frac{M_{Zr}}{M_{ZrO}}}.$$

Nous pouvons constater que ce rapport ne dépend que de la concentration en oxygène (C), à l'instant considéré. La surface et la température de l'échantillon n'y interviennent plus. Ceci est très intéressant puisque ces deux grandeurs étaient très difficiles à déterminer. La formule (III) devient :

$$\frac{dC}{C} = \left[\frac{K}{P^0_{Zr}}\sqrt{\frac{M_{Zr}}{M_{ZrO}}} - 1\right]\frac{dN_{Zr}}{N_{Zr}} = \left[\frac{K}{P^0_{Zr}}\sqrt{\frac{M_{Zr}}{M_{ZrO}}} - 1\right]\frac{dW}{W},$$

où W est la masse de zirconium présente à l'instant t. Cette formule relie à tout instant la variation de la concentration en oxygène (dC/C) à la masse de zirconium distillée sous forme élémentaire (dW/W).

Par intégration il vient :

$$\mathrm{Log}\,\frac{C}{C_0} = \left[\frac{K}{P^0_{Zr}}\sqrt{\frac{M_{Zr}}{M_{ZrO}}} - 1\right]\mathrm{Log}\,\frac{W}{W_0}.$$

La concentration initiale en oxygène étant C_0 et le poids initial de zirconium étant W_0. La quantité $K/P^0_{Zr}\sqrt{M_{Zr}/M_{ZrO}}$ sera appelée coefficient de purification α.

Nous avons déterminé ce coefficient α grâce à nos résultats expérimentaux, il est égal à 39. Ce coefficient permet de calculer la quantité de zirconium nécessairement distillée pour abaisser la concentration en oxygène au 1/10 de sa valeur initiale : elle est de 5,9 %, pour l'abaisser au 1/100 elle est de 11,5 %, cela, quelle que soit, la valeur de la concentration initiale en oxygène.

Lors des fusions effectuées au four à bombardement électronique, la proportion de métal fondu croît avec la puissance utilisée mais n'excède que rarement la moitié de la quantité totale. Ceci gêne la purification et explique que les rendements obtenus par ce procédé, soient nettement inférieurs à ceux présentés ici. Dans notre installation, la totalité de l'échantillon est en effet fondue. Dans ce cas, la distillation du monoxyde ZrO constitue une méthode de choix pour la purification en oxygène de petites quantités de zirconium.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) PH. ALBERT, L. RENUCCI et P. LEHR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2091.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne).*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse de la microstructure des polyisoprènes par spectrométrie infrarouge : détermination des coefficients d'absorption molaire de la vibration* $\delta_s(CH_3)$ *des additions* 1.4-trans, 1.4-cis *et* 3.4 *à* 1376,7 *et* 1383 cm^{-1}. Note (*) de MM. **François Assioma** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié à 1376,7 et 1383 cm^{-1}, en fonction de la largeur spectrale de fente, les coefficients d'absorption relatifs aux vibrations de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)$ des groupes méthyles des additions 1.4-*cis*, 1.4-*trans* et 3.4 dans les polyisoprènes en solution dans CCl_4. Cette étude résout le problème du dosage des contributions relatives des trois modes d'additions aux absorptions dans cette région du spectre infrarouge.

Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)$ des groupes méthyles des additions 1.4-*cis* et 1.4-*trans* dans les polyisoprènes sont maximales à 1376,7 et 1383 cm^{-1} ($\pm$ 0,2 cm^{-1}) dans CCl_4. En utilisant des polymères naturels tout 1.4-*cis* et tout 1.4-*trans*, nous avons déterminé les valeurs des coefficients d'absorbtion de chacun des modes d'addition à ces deux fréquences en fonction de la largeur spectrale de fente 0,4 cm^{-1} $\leq S^* \leq$ 5,7 cm^{-1}. Ensuite, l'emploi de huit échantillons constitués par des additions 1.4-*cis* + 3.4, le taux des additions 3.4 variant de 17 à 60 %, nous a permis de réaliser la même étude pour le groupe méthyle des additions 3.4. La fréquence où l'absorption $\delta_s(CH_3)$ des additions 3.4 est maximale est pratiquement la même que celle qui correspond aux additions 1.4-*cis*. Notons que les échantillons utilisés avaient déjà servi pour étudier l'absorption de la vibration $\delta_{oop}(=CH_2)$ du groupe isopropényle des additions 3.4 à 888 cm^{-1} dans CS_2 [*voir* la première Note de cette série ([1])].

Tableau I.

Détermination des coefficients d'absorption $\varepsilon_{3.4}$ *à* 888, 1376,7 *et* 1383 cm^{-1}.

Échantillon n°	Analyse par R. M. N. ([1]) % 3.4.	% 1.4-*cis*.	$\varepsilon_{3.4}^{888}$ ([1]) pour S^* = 1,7 cm^{-1}.	$\varepsilon_{3.4}^{1376,7}$ pour S^* = 1,3 cm^{-1}.	$\varepsilon_{3.4}^{1383}$ pour S^* = 1,3 cm^{-1}.
1.......	37	63	192	29,9	3,6
2.......	40	60	188	29,6	3,4
3.......	58	42	195	27,7	3,6
4.......	60	40	188	28,6	3,8
5.......	17	83	188	26,7	3,5
6.......	37	63	191	29,1	3,6
7.......	39	61	190	27,5	3,8
8.......	25	75	195	29,7	3,5

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Comme dans les travaux précédents, nous avons utilisé un spectromètre à double faisceaux « Perkin-Elmer n° 125 » à réseaux et des cellules de 5 mm d'épaisseur à fenêtres de KBr. L'étude de la vibration $\delta_s(CH_3)$ a été faite sur des solutions à environ 0,3 g/100 cm^3 dans CCl_4.

Les courbes de variation, en fonction de S*, des six coefficients d'absorption molaire des additions 1.4-*cis*, 1.4-*trans* et 3.4 aux fréquences 1376,7 et 1383 cm^{-1} sont tracées sur la figure 1. Les bandes d'absorption étant

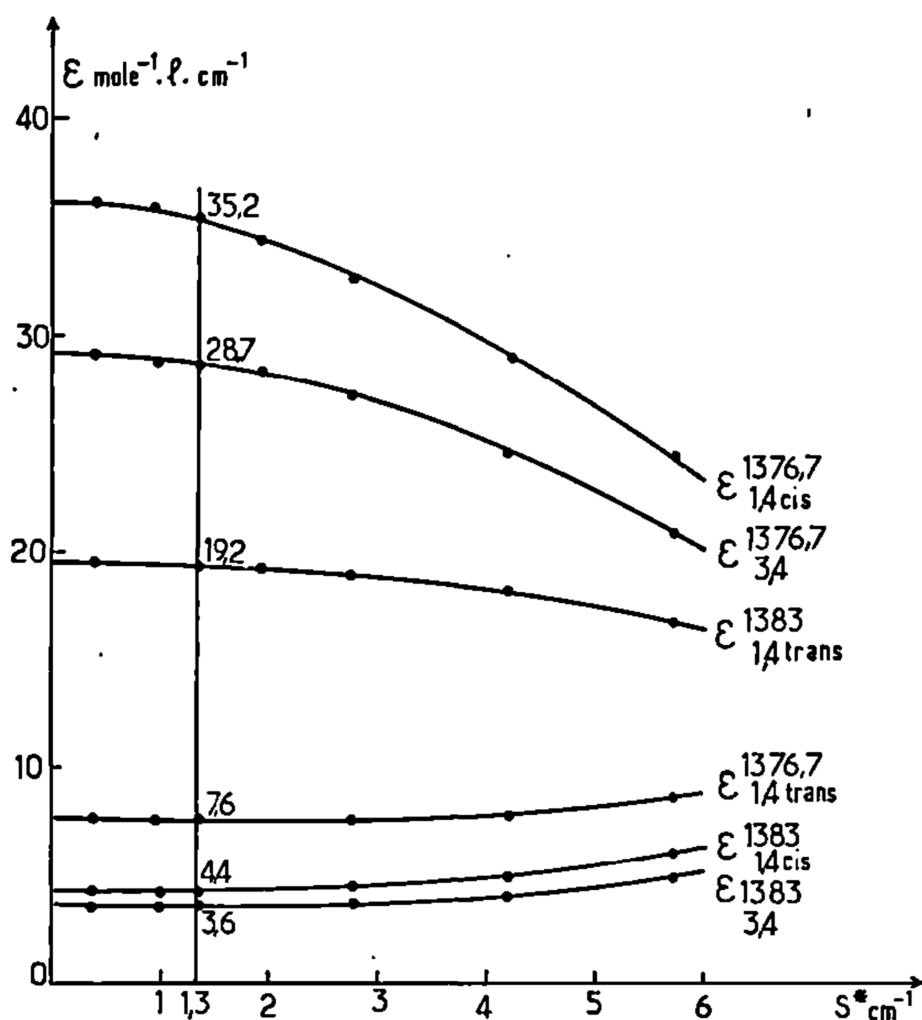


Fig. 1. — Courbes de variation des coefficients d'absorption des additions 1.4-*cis*, 1.4-*trans* et 3.4 en fonction de S* à 1383 et 1376,7 cm^{-1}.

larges, la diminution des valeurs des coefficients d'absorption maximale $\varepsilon_{1.4\text{-}cis}^{1376,7}$, $\varepsilon_{3.4}^{1376,7}$ et $\varepsilon_{1383}^{1.4\text{-}trans}$ quand S* croît est moins rapide que dans le cas de l'absorption correspondant à la vibration $\delta_{00p}(=CH_2)$ du groupe isopropényle des additions 3.4 à 888 cm^{-1} (1). On remarquera l'augmentation de la valeur des trois autres coefficients avec S* : elle s'explique par le fait que ces coefficients correspondent à des fréquences situées sur les flancs des bandes d'absorption.

Dans les colonnes 2 et 3 du tableau I, figurent les compositions des huit échantillons de polyisoprène 1.4-*cis* + 3.4 déterminées par R. M. N. (1). Nous rappelons aussi dans la 4e colonne les résultats (1) qui avaient été obtenus pour $\varepsilon_{3.4}^{888}$ avec $S^* = 1{,}7$ cm^{-1}, cette valeur de S* ayant été choisie conformément à l'utilisation la plus favorable du spectromètre dans la région considérée du spectre des fréquences. Dans les deux dernières

colonnes sont portés les résultats de la détermination des coefficients d'absorption relatifs à la vibration $\delta_s(CH_3)$ du groupe méthyle des additions 3.4 à 1376,7 et 1383 cm^{-1}, réalisée cette fois avec $S^* = 1,3$ cm^{-1}. On voit que l'accord entre ces résultats est tout aussi satisfaisant qu'entre ceux qui concernaient l'absorption à 888 cm^{-1}. Leur faible dispersion par rapport aux valeurs moyennes est une preuve supplémentaire de la validité des hypothèses faites au cours de l'interprétation des spectres de R. M. N. de ces échantillons, en particulier un taux de cyclisation négligeable.

Discussion des résultats. — Le fait remarquable qui se dégage de cette étude est que nos valeurs des coefficients d'absorption des divers

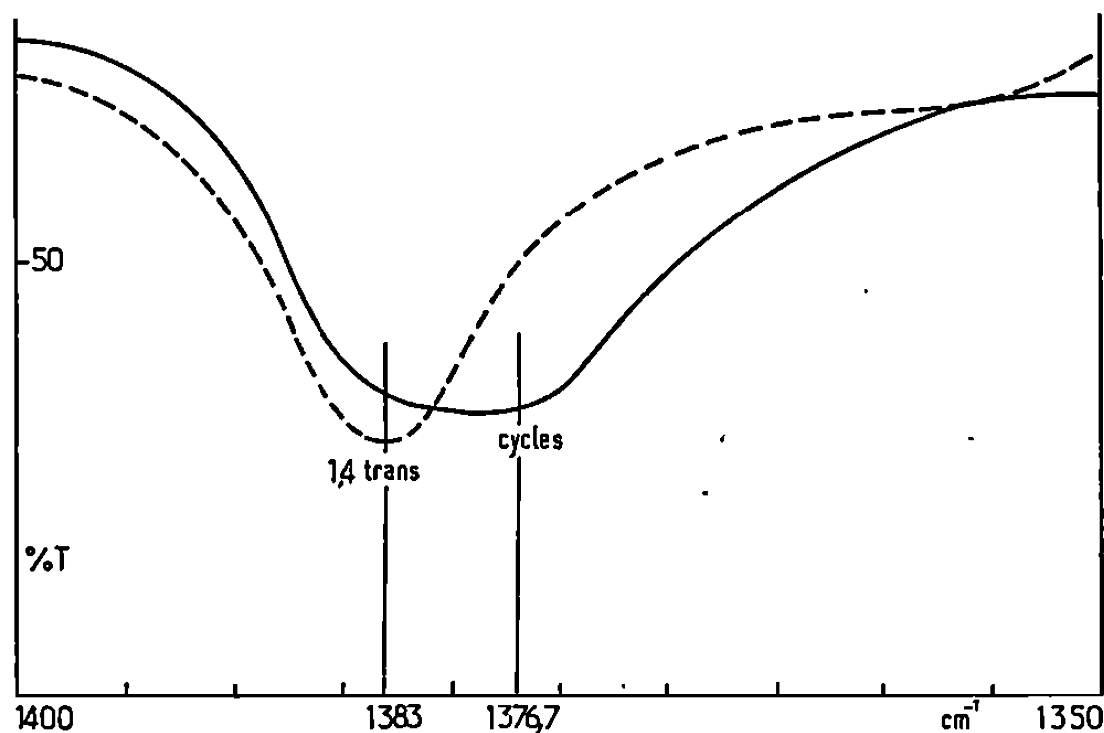


Fig. 2. — Spectres d'un polyisoprène 1.4-*trans* et d'un polyisoprène ([4]) constitué par des parties cyclisées et des segments linéaires d'additions 1.4-*trans* : absorption $\delta_s(CH_3)$, solutions à 0,3 g/100 cm^3 dans CCl_4, cellules de 5 mm d'épaisseur.

groupes méthyles sont proches des valeurs qu'avaient trouvées Ciampelli et coll. ([2]) alors que dans la première Note ([1]), nous avions au contraire prouvé que la valeur qu'ils avaient déterminée pour $\varepsilon_{3.4}^{888}$ est environ deux fois trop faible. On peut expliquer cette contradiction en supposant que les échantillons utilisés par ces auteurs contenaient une proportion importante de motifs 3.4 cyclisés. En effet, comme l'ont montré des expériences complémentaires (*voir* la figure 2), l'absorption correspondant à la vibration $\delta_s(CH_3)$ des groupes méthyles des motifs cyclisés est maximale à la fréquence 1376 cm^{-1} pratiquement identique à celle du groupe méthyle des additions 3.4 non cyclisées, alors que l'absorption à 888 cm^{-1} a évidemment disparu.

Il était utile de compléter ce travail en appliquant les méthodes d'analyse mises au point en spectrométrie infrarouge ([1]) et R. M. N. ([3]) à des échantillons constitués par les trois modes d'addition. Les résultats obtenus sur sept échantillons d'origines diverses dans lesquels le taux des addi-

TABLEAU II.

Analyses de polyisoprènes constitués par des additions 1.4-cis, 1.4 trans *et* 3.4.

Échantillon n°	1.4 *cis.*		1.4 *trans.*		1.4 total.		3.4		Insaturation totale.	
	I. R.	R. M. N.	I. R.	R. M. N.	I. R.	R. M. N.	I. R.	R. M. N.	I. R.	R. M. N.
9...	11	11	80	81	91	92	6	6	97	98
10...	46	49	18	13	64	62	36	35	98	97
11...	56	62	15	13	71	74	27	28	98	102
12...	50	49	13	11	63	60	39	39	102	99
13...	52	56	10	8	62	64	37	37	99	101
14...	16	18	63	60	79	78	25	26	104	104
15...	17	15	81	82	98	97	3	3	101	100

tions 3.4 variait de 3 à 38 % et les teneurs en additions 1.4-*cis* et 1.4-*trans*, respectivement de 11 à 56 % et de 10 à 81 %, sont portés dans le tableau II.

L'examen de ces résultats montre tout d'abord que l'accord est excellent entre les taux des additions 3.4 déterminés par les deux méthodes. Ceci s'explique par le fait que les autres modes d'addition n'interfèrent pas dans la détermination (non recouvrement dans CCl_4 des pics de R. M. N. à 5,02 et $4,63.10^{-6}$ relatifs au proton éthylénique des additions 1.4 et aux protons $= \underline{CH_2}$ des groupes isopropényles) ou, seulement, d'une manière négligeable (contribution en spectrométrie infrarouge des autres modes d'addition à la bande d'absorption due à la vibration de déformation $\delta_{oop}(= CH_2)$ des groupes isopropényles à 888 cm^{-1}). On voit, par contre, que des divergences apparaissent dans la détermination des teneurs en additions 1.4-*cis* et 1.4-*trans*. Ces divergences, qui augmentent avec la teneur en additions 3.4, s'expliquent par le fait que l'analyse par R. M. N. ne permet que très difficilement de déterminer les taux des additions 1.4-*cis* et 1.4-*trans* à cause des recouvrements des trois pics relatifs aux groupes méthyles des additions 1.4-*cis*, 3.4 et 1.4-*trans* [*voir* Note (3)].

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) F. ASSIOMA, J. CORNIBERT et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1023.
(2) F. CIAMPELLI, D. MORERO et M. CAMBINI, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.
(3) F. ASSIOMA et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 195.
(4) Échantillon fourni par I. Kossler, Institut de Chimie physique, Prague.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S.,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sels nouveaux neutres et basiques de cuivre* II *d'acides benzoïques substitués.* Note (*) de M. **François Charbonnier**, Mme **Josette Gazet** et M. **Jean Gauthier**, transmise par M. Paul Pascal.

On a préparé les sels neutres et basiques de cuivre II des acides nitro- et halogéno-benzoïques et étudié leur comportement par thermogravimétrie. L'existence d'un nouveau type de sels basiques a été confirmée par analyse thermique différentielle.

Les sels de cuivre II des acides cités ne sont pas tous connus [*voir* Beilstein ([1])]. Aucune étude systématique ne semble leur avoir été consacrée. La plupart des corps décrits ici sont nouveaux. Les hydrates cités antérieurement ([2]) n'ont pas tous été retrouvés.

On a utilisé la nomenclature déjà proposée par l'un de nous ([3]). Les analyses ont porté seulement sur la teneur en cuivre et en eau. On a employé une thermobalance Adamel-Chevenard photographique avec température linéairement croissante (3°C/mn) jusqu'à 500°C, avec 500 mg de produit, et un appareil « BDL », avec enregistreur « XY Luxytrace » (1-2 mg de matière).

A. *Sels neutres.* — Peu solubles, ils ont été préparés par précipitation entre le sulfate de cuivre et le sel organique sodique.

Tableau.

		Sels neutres hydratés.	Début et fin de déshydratation (°C).	Début de décomposition (°C).	Sels basiques.	Début de décomposition (°C).
Nitro.	*o*....	(1, 0, 1) ([a])	93-138	230	(1, 3, 0)	270
	m...	(1, 0, 2)	93-138	263	(1, 1, 2) ([c])	255
	p....	(1, 0, 1)	71-144	315	(1, 1, 1) ([c])	263
Fluoro.	o....	(1, 0, 1)	43- 93	225	(1, 1, 0)	240
	m...	(1, 0, 3) ([b])	43-151	259	(1, 1, 0)	255
	p....	(1, 0, 4) ([t])	71-192	271	(1, 1, 0)	245
Chloro.	o....	(1, 0, 1)	93-136	255	(1, 1, 0)	192
	m...	(1, 0, 2)	93-151	283	(1, 1, 0)	255
	p....	(1, 0, 2) ([b])	42-150	265	(1, 1, 0)	263
Bromo.	o....	(1, 0, 1)	71-115	263	(1, 1, 0)	255
	m...	(1, 0, 2)	82-136	214	(1, 1, 0)	214
	p....	(1, 0, 2)	115-151	272	(1, 1, 0)	214
Iodo.	*o*....	(1, 0, 1)	71-115	200	(1, 1, 0)	172
	m...	(1, 0, 2)	43-136	245	(1, 1, 2) ([c])	214
	p....	(1, 0, 2)	55-145	265	(1, 1, 0)	235

([a]) Les sels soulignés sont nouveaux (24 sur 30).

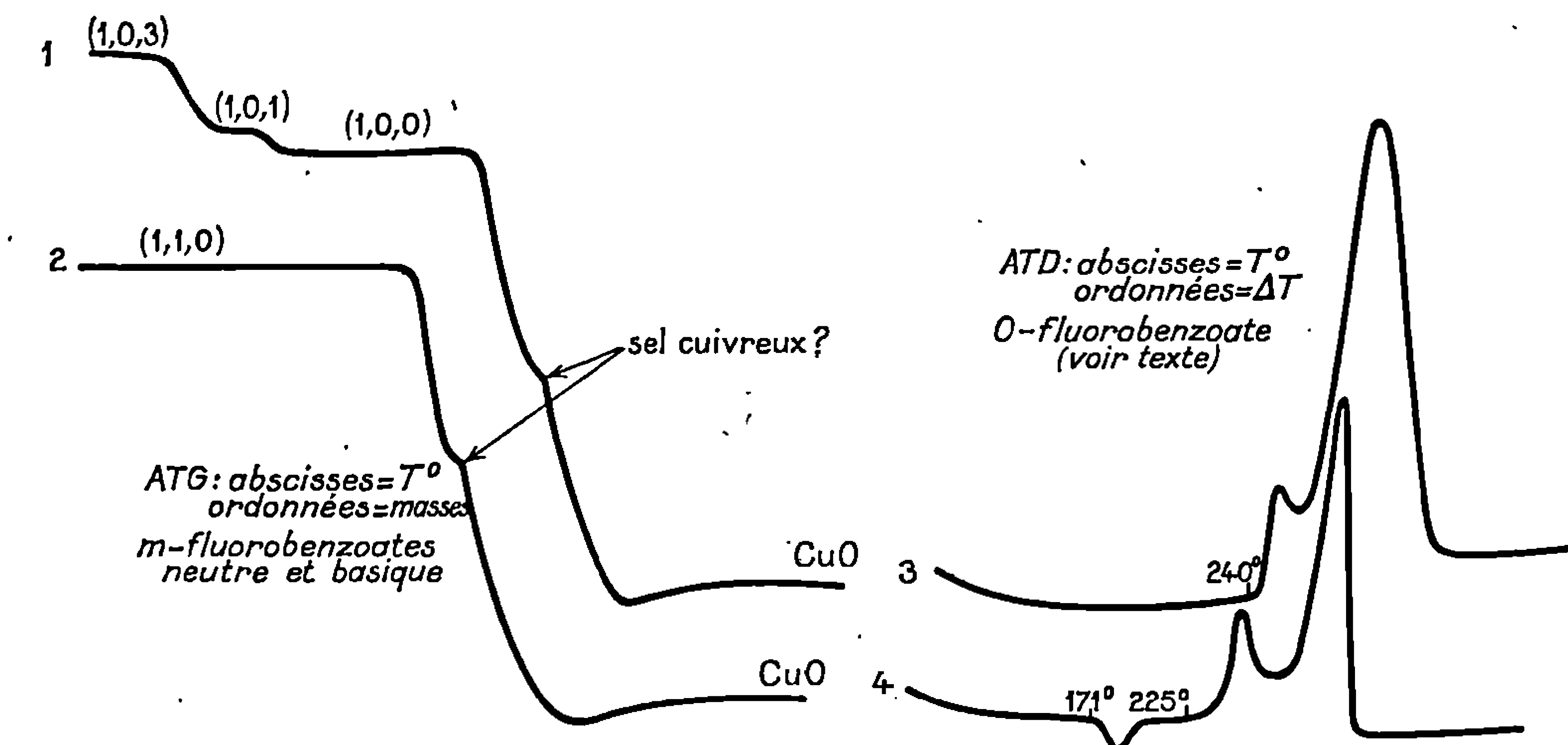
([b]) Ces sels donnent transitoirement le monohydrate.

([c]) Ces sels donnent le sel basique anhydre (1, 1, 0).

Les sels ortho, *verts*, sont tous des monohydrates. La position du substituant a plus d'influence que sa nature. Les sels méta et para sont tous *bleus* sauf le *p*-nitrobenzoate (*vert*), mais la variété des hydrates est plus grande (tableau) [*voir* ([4])].

La stabilité des sels neutres croît généralement dans l'ordre (*o*, *m*, *p*). Pour les *m* et *p*-fluorobenzoates et le *p*-chlorobenzoate, les courbes thermogravimétriques mettent en évidence les *monohydrates*, qui n'ont pas été préparés directement (courbe 1).

La décomposition des nitrobenzoates est brutale, avec projections. On ne peut rien dire du processus de décomposition ni des produits formés.



Pour les fluorobenzoates et le *p*-chlorobenzoate, on a une *amorce de palier*, pouvant s'interpréter, par mesure de la perte de masse, comme l'apparition d'un *sel cuivreux* fugitif, non isolable, la balance fonctionnant dans l'air, et aussitôt décomposé (*voir* courbe 1).

Les résidus sont formés d'oxyde CuO, avec un peu de carbone. On a parfois un mélange de CuO et Cu_2O : cas des fluorobenzoates, avec réoxydation en fin d'expérience. Les bromo- et iodobenzoates semblent donner plus de goudrons et de dérivés charbonneux (stabilité moindre des liaisons C—Br et C—I).

B. *Sels basiques.* — On ajoute le sel neutre (fraîchement préparé) dans de l'eau bouillante, par petites portions. Il change d'aspect et de couleur. Le sel basique *insoluble* se rassemble en gros flocons. On sépare par filtration à chaud, lavage à l'eau chaude puis à l'alcool pour éliminer l'acide organique. On obtient des sels du type (I, I).

L'o-nitrobenzoate neutre est *soluble* à chaud et recristallise par refroidissement. Le sel basique n'a pu être obtenu ainsi, ni par le procédé de Labanukrom ([5]) qui donne alors un *carbonate basique*. Mais par addition d'acétate de sodium à une suspension bouillante du sel neutre, de l'acide

acétique s'élimine dans la vapeur au cours de l'hydrolyse. On obtient un sel de type (1, 3) comme c'est généralement le cas avec les sels minéraux solubles.

Tous les sels obtenus sont *bleus*. Les courbes thermogravimétriques présentent parfois une amorce de palier (*m*-fluorobenzoate, courbe 2 : sel cuivreux ?). Les sels basiques *hydratés* (1, 1, 1) et (1, 1, 2) du tableau perdent leur eau et donnent les sels basiques *anhydres* (1, 1, 0). Ceux-ci (courbe 2, par exemple) ne perdent pas d'eau entre leurs OH, mais se décomposent (c'est une justification de la nomenclature employée). On peut aussi en conclure qu'on n'a pas un *mélange* de deux phases distinctes, sel neutre (1, 0, 0) et hydroxyde de cuivre. La température de décomposition du sel basique est toujours *différente* de celle du sel neutre correspondant. De plus, il n'y a aucun départ d'eau avant 200°C, alors que l'hydroxyde de cuivre se déshydrate aux environs de 170°C.

Pour vérifier ces conclusions, nous avons étudié un sel basique, l'*o*-fluorobenzoate (1, 1, 0) par analyse thermique différentielle (courbe 3). L'absence de pic endothermique de déshydratation avant 240°C, température de décomposition du sel basique, traduit bien l'absence d'hydroxyde « *libre* » dans le sel. La décomposition est marquée par deux pics. La formation transitoire de sel cuivreux semble être confirmée.

La courbe 4 a été obtenue avec un mélange d'*o*-fluorobenzoate neutre anhydre et d'hydroxyde de cuivre dans les *proportions rigoureuses* du sel basique (1, 1, 0). On observe bien un pic endothermique à 171°C correspondant à la déshydratation de l'hydroxyde. Le pic suivant, à 225°C, est exothermique : c'est précisément la température de décomposition du sel neutre, différente de celle du sel basique.

Ces expériences d'analyse thermique différentielle, conduisant à des conclusions identiques pour les autres sels basiques, apportent une preuve nouvelle de l'existence propre des sels basiques de cuivre du type (1, 1, 0), en tant qu'espèces chimiques définies.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) BEILSTEIN, *Handbuch des organischen Chemie* (Vierte Auflage).
(2) PLOQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 761.
(3) J. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 661.
(4) EPHRAIM et PFISTER, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1928, p. 370; SCHALL, *Z. Elektrochem.*, 19, 1913, p. 832 et 21, 1915, p. 70; RAHLIS, *Ann. Chim.*, 198, 1884, p. 99.
(5) LABANUKROM, *Kolloidchemie Beihefte*, 29, 1929, p. 80.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Laboratoire de Chimie 1er cycle-3, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la déshydratation de l'hydroxyde de cobalt* $Co(OH)_2$. Note (*) de M. Michel Figlarz et Mlle Françoise Vincent, présentée par M. Paul Pascal.

La déshydratation de Co $(OH)_2$ débute sur des sites qui semblent statistiquement répartis au hasard à la surface de l'hydroxyde. La réaction est topotactique avec conservation de l'habitus. On observe une réorganisation de texture des grains élémentaires. L'oxyde retient de l'eau en quantité d'autant plus importante qu'il est à l'état plus divisé.

La décomposition des hydroxydes métalliques est une méthode de choix pour obtenir des oxydes à l'état très divisé. Nous avons nous-mêmes décrit des poudres CoO, très variées quant à leur morphologie, préparées à partir de l'hydroxyde ([1]). Nous nous proposons ici d'exposer quelques résultats concernant le mécanisme de cette réaction de déshydratation $Co(OH)_{2(solide)} \rightarrow CoO_{(solide)} + H_2O_{(vapeur)}$. Nous avons utilisé pour cette étude les techniques suivantes : diffraction des rayons X, microscopie et diffraction électronique, adsorption B. E. T., thermogravimétrie.

La décomposition a été effectuée dans des conditions expérimentales très différentes du point de vue thermique et du point de vue atmosphère réactionnelle; nous nous limiterons ici aux résultats obtenus pour des températures ne dépassant pas 600°C, températures pour lesquelles n'intervient pas le frittage intergranulaire.

L'hydroxyde Co $(OH)_2$ se présente sous forme d'une poudre ultrafine dont les grains élémentaires sont des plaquettes hexagonales (*pl.* I, *fig.* 1), leur grande dimension varie entre 800 et 4 000 Å et leur épaisseur est d'environ 400 Å. La structure de l'hydroxyde est du type brucite.

La diffraction électronique montre (*pl.* III, *fig.* 1) que les grains sont monocristallins. Le plan de base des plaquettes est parallèle au plan (0001) du cristal.

La diffraction X montre que les cristallites ont un diamètre moyen de 430 Å et une épaisseur moyenne de 165 Å parallèlement à l'axe [00.1]. Les plaquettes hexagonales sont donc constituées de plusieurs cristallites juxtaposés latéralement et suivant l'épaisseur de la plaquette.

Nous avons pu mettre en évidence les phénomènes suivants relatifs au mécanisme de la déshydratation.

1° Quelles que soient les conditions expérimentales de la déshydratation on observe que la forme extérieure des grains élémentaires est préservée au cours de la décomposition (*pl.* I, *fig.* 2, 3 et 4) : il y a conservation de l'habitus ou pseudomorphisme. Par contre la texture des grains élémentaires est modifiée : on passe de l'hydroxyde non poreux à un oxyde CoO poreux.

1



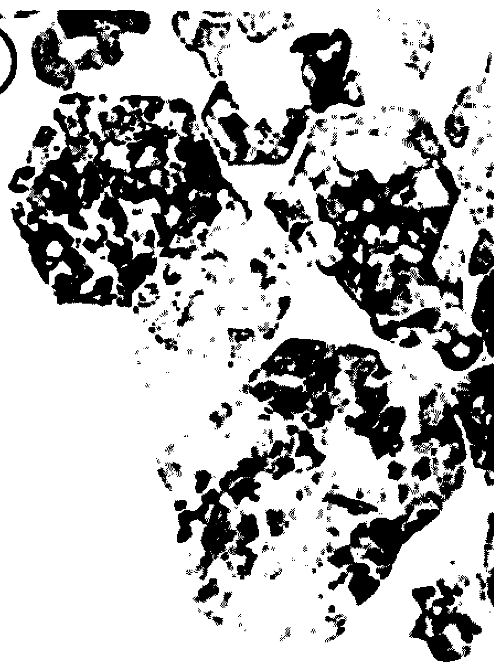
0,25μ

2



0,25μ

3

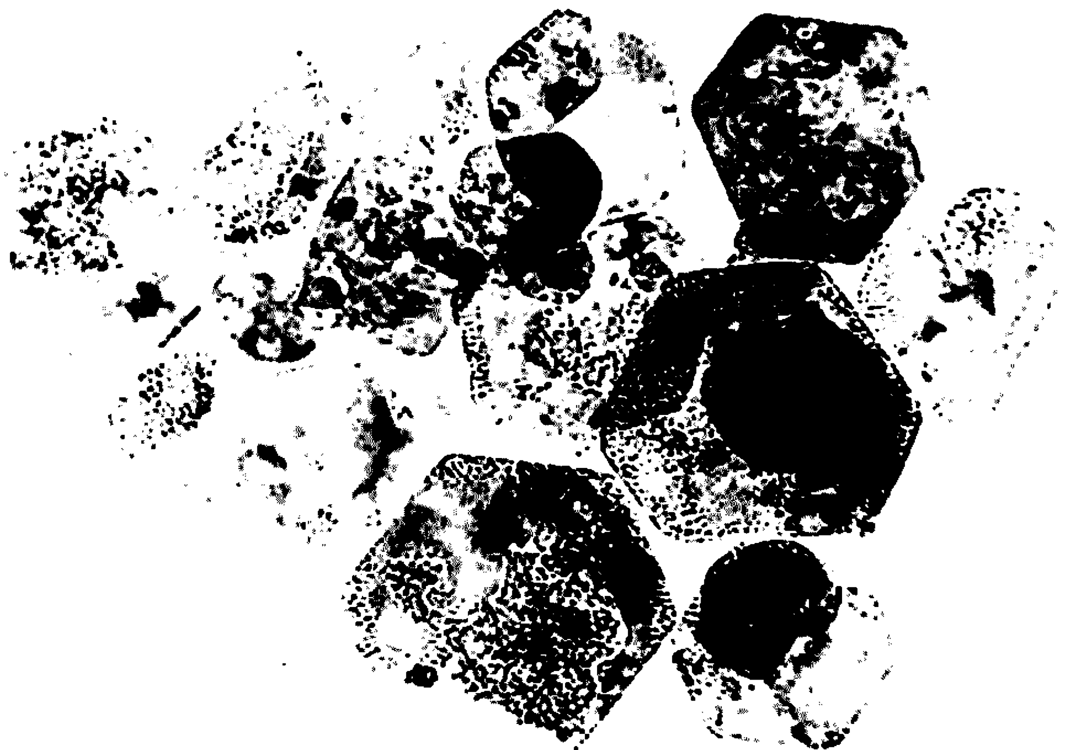


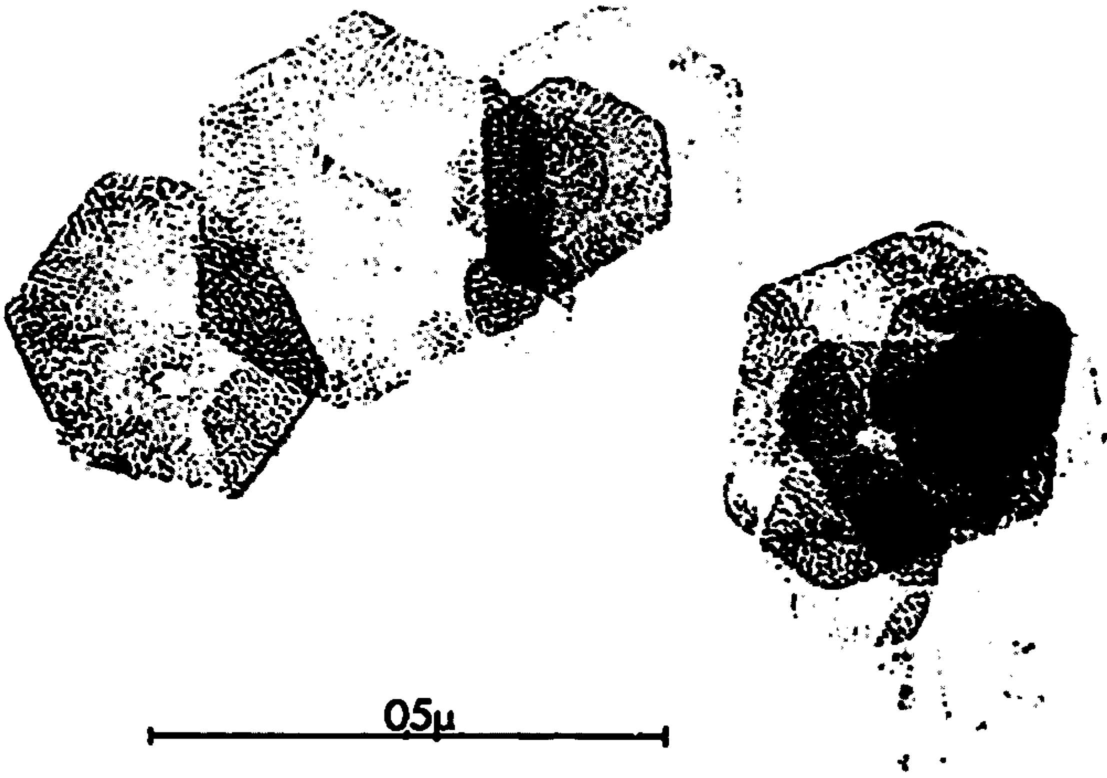
0,25μ

4



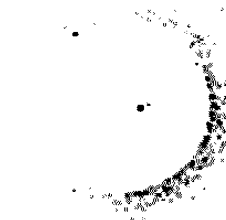
0,25μ


1
0,5μ

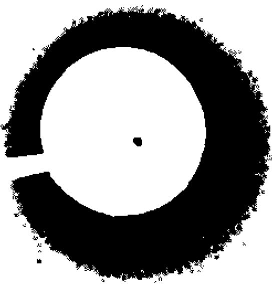

2
0,5μ




3
0,25µ




3
0,25µ




3
0,25µ

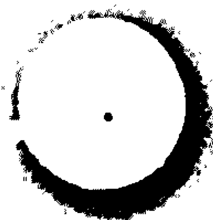
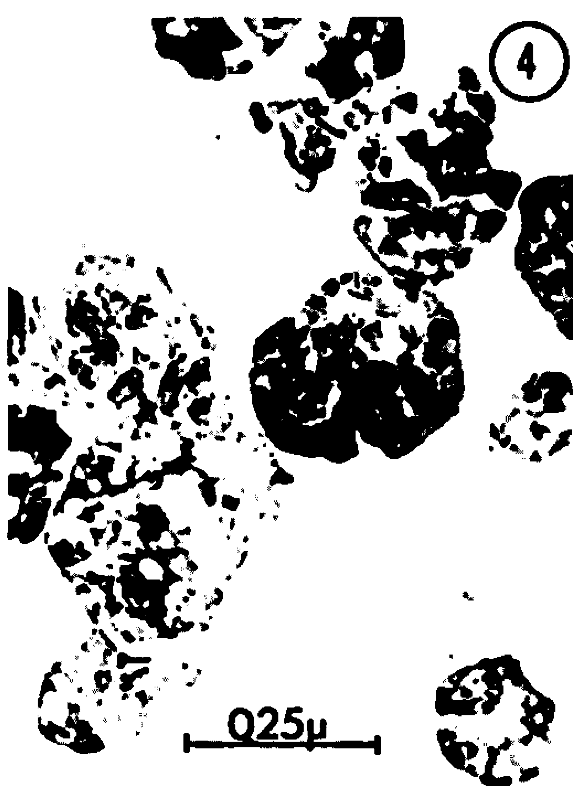


PLANCHE IV.











	111	200	220	
1	|	|		300°C
2	|	|		360°C
3	|	|		400°C
4	|	|	|	500°C
5	|	|	|	600°C

2° Nous avons suivi la décomposition en opérant des prélèvements au cours d'une déshydratation effectuée à faible vitesse (programmation linéaire du four de 5°C/h).

On observe que la réaction démarre sur des sites qui semblent statistiquement répartis au hasard à la surface du grain (*pl.* II, *fig.* 1). Toutefois elle débute un peu plus fréquemment sur les bords du cristal. Les interfaces progressent ensuite jusqu'à réaction complète.

A partir d'un certain degré d'avancement de la réaction, les pores s'organisent par rapport aux côtés du grain élémentaire (*pl.* II, *fig.* 2).

3° La diffraction électronique montre qu'il existe une relation d'orientation définie et reproductible entre les grains élémentaires d'oxyde et ceux d'hydroxyde c'est-à-dire que la réaction est topotactique. On a



$$(0001)\,Co(OH)_2//(111)\,CoO \quad \text{et} \quad [11.0]\,Co(OH)_2//[110]\,CoO.$$

Dans le cas de l'oxyde que nous appellerons microporeux le cliché de diffraction électronique (*pl.* III, *fig.* 2) montre que les grains élémentaires sont monocristallins, ce qui est remarquable étant donné l'état de division de l'oxyde au sein du grain élémentaire. La structure de l'oxyde est cubique et les plaquettes sont ici posées sur le plan (111). Les plaquettes sont bien cristallisées car les taches $11\bar{1}$ n'apparaissent pas; toutefois l'orientation azimutale est médiocre car on observe des arcs de cercle assez développés sur $2\bar{2}0$.

La taille des cristallites et le degré de cristallinité varient d'un échantillon à l'autre suivant les conditions de déshydratation. Ainsi pour l'échantillon macroporeux de la planche III (*fig.* 3), on observe que l'orientation azimutale est bien meilleure.

Nous avons pu obtenir toute une gamme d'échantillons pour lesquels la taille apparente moyenne des cristallites varie entre 40 et 450 Å. Dans les cas où les surfaces spécifiques ont été mesurées elles sont du même ordre de grandeur que les valeurs calculées à partir de la taille des cristallites, elles varient entre 400 et 70 m^2/g pour des cristallites compris entre quelques dizaines et une centaine d'angströms.

4° L'influence de la température se manifeste par un réarrangement de texture [2] des grains élémentaires. Quelles que soient les conditions de déshydratation on passe toujours par l'intermédiaire d'un oxyde microporeux; on observe ensuite que les dimensions des pores et des cristallites augmentent avec la température maximale atteinte. A partir d'une certaine dimension les pores deviennent hexagonaux, leurs côtés sont parallèles à ceux de la plaquette.

Il faut souligner le fait que les grains élémentaires restent monocristallins au cours de ces réarrangements de texture et qu'on observe même une augmentation du degré de cristallinité (*pl.* III).

Ces résultats sont nettement mis en évidence dans la série de préparations présentée dans la planche IV. Ces cinq échantillons ont été obtenus

en déshydratant l'hydroxyde sous courant d'argon à la vitesse de chauffe de 5°C/h; les températures maximales atteintes sont de 300, 360, 400, 500 et 600°C. Pour ces cinq échantillons CoO, la taille des cristallites passe de 70 à 370 Å.

5° Des études thermogravimétriques nous ont montré que pour chaque température de déshydratation, il existe une limite de la perte de poids qu'on ne peut dépasser. Pour les températures les plus basses cette limite est notablement inférieure à la perte de poids correspondant à la déshydratation complète de l'hydroxyde. Cela bien qu'on ne mette plus en évidence par diffraction X que l'oxyde CoO. On peut en conclure que l'oxyde retient des quantités importantes d'eau. La quantité d'eau retenue varie en sens inverse de la température de préparation de l'oxyde c'est-à-dire qu'il y a d'autant plus d'eau que l'oxyde est à l'état plus divisé.

L'étude de ce problème par spectrographie infrarouge est en cours; dans l'état actuel de nos travaux il nous est difficile de nous prononcer sur la manière dont cette eau est retenue. Nous pensons cependant que ces phénomènes sont liés à ceux de réarrangement de texture précédemment évoqués.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) Mlle F. Vincent et M. Figlarz, *Obtention d'oxyde de cobalt à l'état très divisé par déshydratation de l'hydroxyde* Co $(OH)_2$ (*Journées d'études sur les solides finement divisés*, Saclay, France, septembre 1967).

(2) Nous notons ce phénomène réarrangement ou réorganisation de texture pour souligner que la forme extérieure des grains reste inchangée et éviter toute confusion avec le terme frittage qui implique généralement une soudure entre les grains élémentaires; toutefois le terme *frittage intragranulaire* (par suite de la conservation de l'habitus des grains) est équivalent.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les dichlorosulfatoaluminates alcalins.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Pierre Barbier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chloroaluminate de nitrosyle réagit avec les sulfates ou les sulfates acides alcalins pour donner les dichlorosulfatoaluminates alcalins correspondants $MAlCl_2SO_4$ (M = K, Na, Li) composés nouveaux que nous obtenons aussi à partir des chloroaluminates métalliques et aussi de $AlCl_3$. Les clichés de diffraction X sont donnés.

Poursuivant l'étude des réactions chimiques du chloroaluminate de nitrosyle amorcée dans une Note précédente [1], nous avons fait réagir $NOAlCl_4$ avec $KHSO_4$ et $NaHSO_4$ [2]. Le but immédiat recherché était de remplacer dans $AlCl_4^-$ un ou plusieurs Cl^- par SO_4^{--}. Le choix des sulfates acides alcalins nous a été suggéré par la possibilité de former une phase volatile (HCl) facile à caractériser et à éliminer. D'autre part les termes extrêmes auxquels nous pensions aboutir, $KAl(SO_4)_2$ et $K_3Al(SO_4)_3$ ou $NaAl(SO_4)_2$ et $Na_3Al(SO_4)_3$, sont connus et leur identification parmi les composés de réaction est possible par radiocristallographie, leurs clichés figurant dans les tables.

En vue de caractériser la phase gaz, par spectroscopie infrarouge, les essais sont effectués sur verre fritté, soit en vase clos sous vide, soit sous courant d'argon, les produits volatils étant d'abord piégés à — 196°. Les différents solides sont caractérisés par diffraction X et dosage.

$NOAlCl_4$ et les sulfates acides $KHSO_4$ et $NaHSO_4$ réagissent entre 75 et 200° environ. La phase gaz, colorée en jaune, est constituée de NOCl et HCl. Pour un mélange équimoléculaire, la perte de masse des solides est de 102 mg/mmole. Le dosage du résidu, qui ne contient plus d'azote, sauf à l'état de traces, donne entre les éléments les rapports : $Cl/Al/SO_4/M = 2/1/1/1$. Le cliché de diffraction X (*figure*) montre qu'il s'agit d'une phase nouvelle.

La réaction peut s'écrire

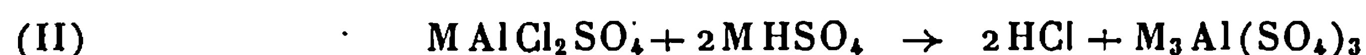


$$(1)\qquad NOAlCl_4 + MHSO_4 \rightarrow NOCl + HCl + MAlCl_2SO_4.$$

L'analyse enthalpique différentielle montre un effet thermique double qui laisse supposer une réaction en deux étapes, très voisines (une vingtaine de degrés pour une programmation de 16°/mn). Les essais pour isoler un composé intermédiaire ont montré qu'on ne pouvait séparer les phénomènes : la phase gaz contient toujours NOCl et HCl.

Lorsque, dans le mélange initial $MHSO_4$-$NOAlCl_4$, les quantités de sulfate acide sont supérieures à celles nécessaires pour la réaction (1), on observe après (1), la réaction du dichlorosulfatoaluminate avec le sulfate acide. Sur les thermogrammes (150°/h), ces deux réactions sont séparées.

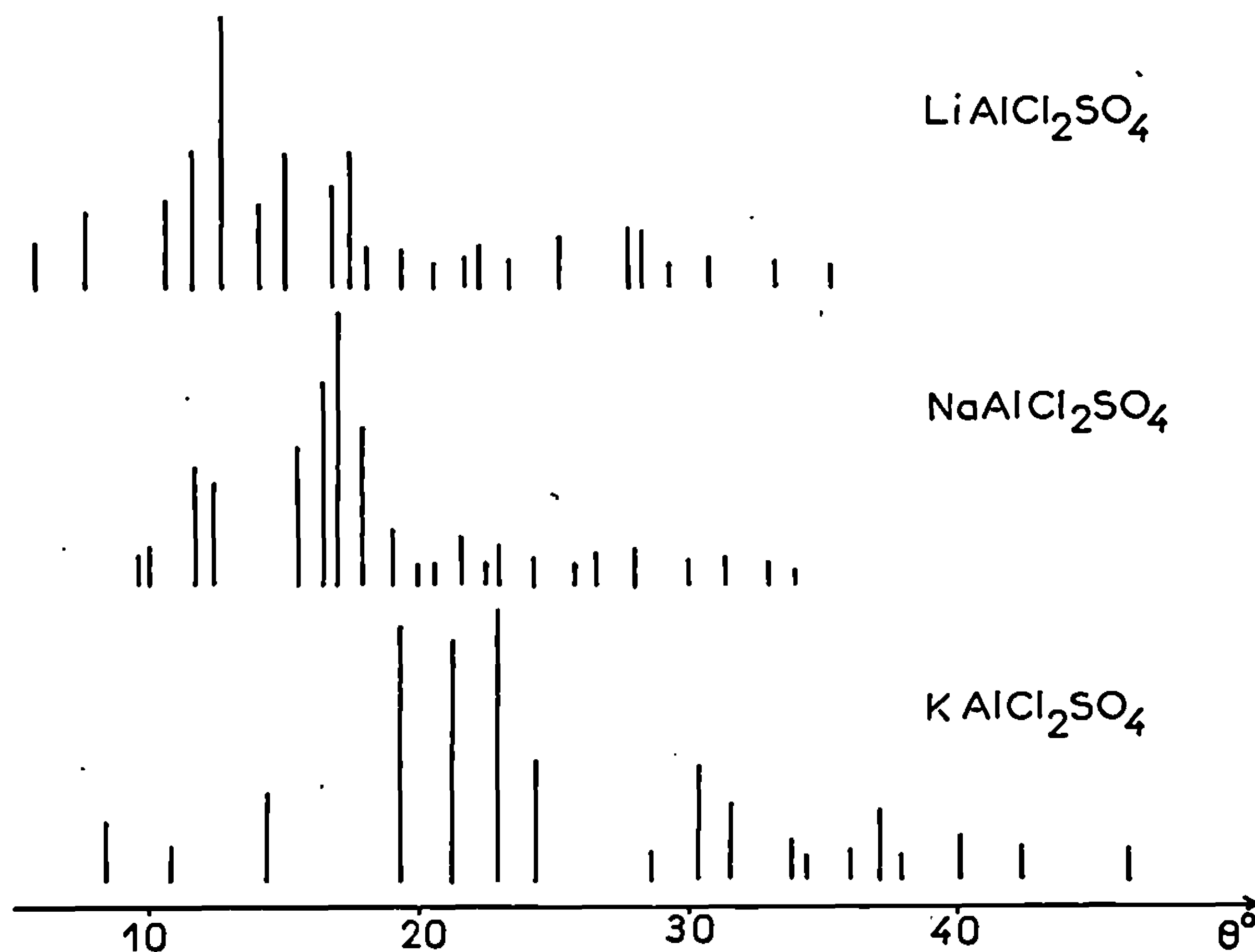
La réaction se retrouve en partant du mélange $MAlCl_2SO_4$-$MHSO_4$. Le schéma réactionnel s'écrit


(II) $$MAlCl_2SO_4 + 2MHSO_4 \rightarrow 2HCl + M_3Al(SO_4)_3$$

à l'exclusion de


(III) $$MAlCl_2SO_4 + MHSO_4 \rightarrow HCl + MCl + MAl(SO_4)_2$$

comme l'indique l'absence des raies du chlorure alcalin sur le cliché de diffraction X.



Clichés de diffraction X des dichloroaluminates alcalins.

Une deuxième préparation est basée sur la réaction (IV) :


(IV) $$MAlCl_4 + NOHSO_4 \rightarrow NOCl + HCl + MAlCl_2SO_4$$

qui contrairement à (I) débute dès l'ambiante et conduit au dichlorosulfatoaluminate en utilisant un mélange initial équimoléculaire. Par contre, avec un excès de $NOHSO_4$ on observe directement la formation de $MAl(SO_4)_2$ par la réaction globale (V) :


(V) $$MAlCl_4 + 2NOHSO_4 \rightarrow 2NOCl + 2HCl + MAl(SO_4)_2.$$

Le thermogramme correspondant ne met pas en évidence l'étape (IV).

$MAlCl_2SO_4$ peut enfin être obtenu par (VI) :


(VI) $$MAlCl_4 + MHSO_4 \rightarrow HCl + MCl + MAlCl_2SO_4.$$

$MAlCl_4$ étant moins réactif que $NOAlCl_4$ (VI) a lieu à température plus élevée que (I), à la fusion du mélange. En prenant un mélange initial $MAlCl_4$-$MHSO_4$ plus riche en sulfate acide, $MAlCl_2SO_4$ réagit dès

sa formation avec l'excès de sulfate acide [réaction (II)]; dans ce cas (II) n'est pas mis en évidence sur les thermogrammes.

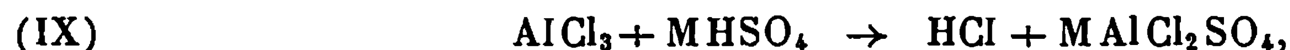
Par analogie avec (I) et (VI) on pouvait prévoir :

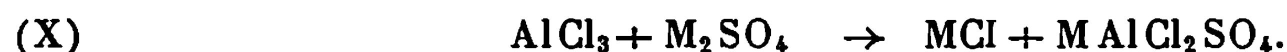

(VII) $NOAlCl_4 + M_2SO_4 \rightarrow NOCl + MCl + MAlCl_2SO_4,$


(VIII) $MAlCl_4 + M_2SO_4 \rightarrow 2MCl + MAlCl_2SO_4.$

Ces réactions ont lieu effectivement de manière quantitative.

Il est encore possible d'obtenir $MAlCl_2SO_4$ par les réactions (IX) et (X) :


(IX) $AlCl_3 + MHSO_4 \rightarrow HCl + MAlCl_2SO_4,$


(X) $AlCl_3 + M_2SO_4 \rightarrow MCl + MAlCl_2SO_4.$

La figure montre les clichés de diffraction X des chlorosulfatoaluminates.

$KAlCl_2SO_4$ est thermiquement stable jusque vers 550°, $NaAlCl_2SO_4$ et $LiAlCl_2SO_4$ jusque 500° environ. Leur décomposition aux températures supérieures conduit à l'alumine et au sulfate. D'autres essais sont en cours.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) B. Vandorpe et P. Barbier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 332.

(2) $LiHSO_4$ pour analyses n'étant pas commercial, le sel de lithium a été obtenu à partir, soit de $LiAlCl_4$, soit de Li_2SO_4.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale,* Bâtiment C 8, B. P. n° 36, *Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le perrhénate de gallium et ses hydrates.* Note (*) de MM. GILBERT BAUD et MICHEL CAPESTAN, présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage, en ampoules scellées sous vide, de mélanges Re_2O_7-Ga_2O_3, nous avons isolé un seul composé : $Ga(ReO_4)_3$. La stabilité thermique de ce sel est faible; à l'air libre il se décompose dès 260°C. L'hydrogène le réduit rapidement à partir de 120°C. Il est très hygroscopique et donne naissance à des hydrates à 4,5, 3 et 1 molécules d'eau que nous avons étudiés par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

Nous avons montré précédemment ([1]) que le système Re_2O_7-M_2O_3 (M = Al, In) conduisait à un seul type de composé : le perrhénate $M(ReO_4)_3$. Ces sels d'aluminium et d'indium (III) ont des propriétés voisines; ils possèdent, en particulier, des hydrates à 8 (isolé pour l'aluminium seulement), 4,5, 3 et 1 molécules d'eau. C'est d'une manière analogue que nous avons entrepris l'étude du système Re_2O_7-Ga_2O_3.

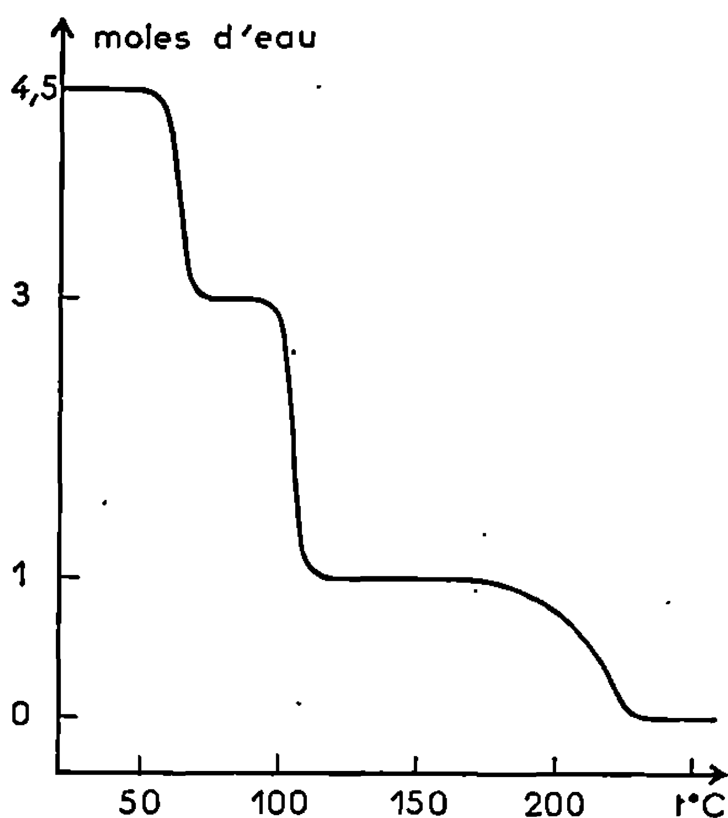


Fig. 1.

Les deux oxydes pris en proportions voulues, sont chauffés en ampoules de verre « pyrex » scellées sous vide, à différentes températures. Quel que soit le rapport Re_2O_7/Ga_2O_3, il n'apparaît qu'une phase nouvelle : $Ga(ReO_4)_3$, qui se forme lorsque la température est comprise entre 400 et 550°C. Cette phase est obtenue pure en chauffant le mélange $3Re_2O_7$-Ga_2O_3 à 450°C pendant 100 h. Le perrhénate $Ga(ReO_4)_3$ est blanc, très hygroscopique, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, insoluble dans l'éther et les carbures aromatiques.

Ce sel est moins stable que les composés correspondants d'aluminium et d'indium; à l'air libre, il se décompose dès 260°C en libérant l'oxyde Re_2O_7 qui se sublime. Pour l'aluminium et l'indium nous notons des tempé-

ratures de décomposition respectivement de 300 et 350°C. Sa réduction par l'hydrogène confirme cette faible stabilité. Suivie par thermogravimétrie avec une vitesse de chauffe de 150°C/h, elle procède en deux étapes : entre 125 et 365°C le perrhénate est réduit en rhénium métallique et en oxyde Ga_2O_3; dans un deuxième temps, entre 515 et 735°C, l'oxyde Ga_2O_3 est réduit en gallium métallique. Pour l'aluminium et l'indium les températures de début de réduction dans les mêmes conditions étaient respectivement de 200 et 240°C.

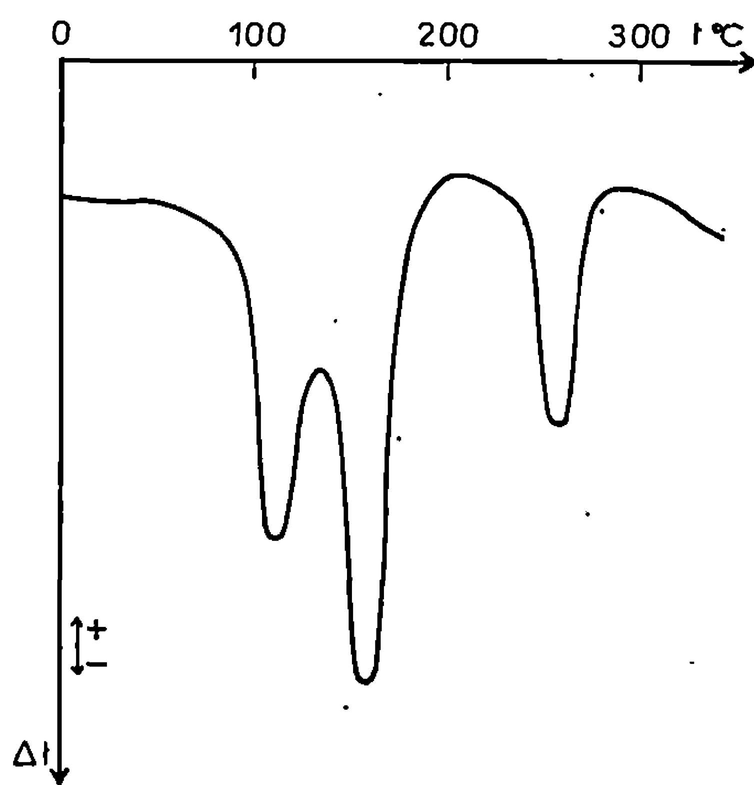


Fig. 2.

Nous avons isolé un hydrate à 4,5 molécules d'eau, par concentration lente au dessiccateur sur $CaCl_2$, d'une solution aqueuse de $Ga(ReO_4)_3$. Nous avons aperçu une phase semblable au perrhénate d'aluminium octohydraté, mais ce sel n'a pu être isolé pur. L'étude par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (*fig.* 1 et 2) de cet hydrate à 4,5 molécules d'eau, révèle la présence de deux hydrates intermédiaires renfermant respectivement 3 et 1 molécules d'eau. En analyse thermique différentielle, la décomposition des hydrates apparaît pour des températures nettement supérieures à celle notées sur la courbe thermogravimétrique; ceci est dû aux vitesses de chauffe très différentes employées (50°C/h en thermogravimétrie et 400°C/h en analyse thermique différentielle). Il est facile d'isoler les hydrates à 3 et 1 molécules d'eau et aussi le sel anhydre en arrêtant la décomposition aux paliers de température très nets révélés par thermogravimétrie.

Tous ces composés s'hydratant rapidement à l'air ambiant, nous avons réalisé leurs diffractogrammes X (*fig.* 3) à l'aide d'une chambre Barret et Gérard, en opérant à température déterminée. Cette méthode est beaucoup plus sûre que celle que nous avions employée pour les perrhénates d'aluminium et d'indium (diffractogramme à température ordinaire d'un échantillon scellé sous polythène).

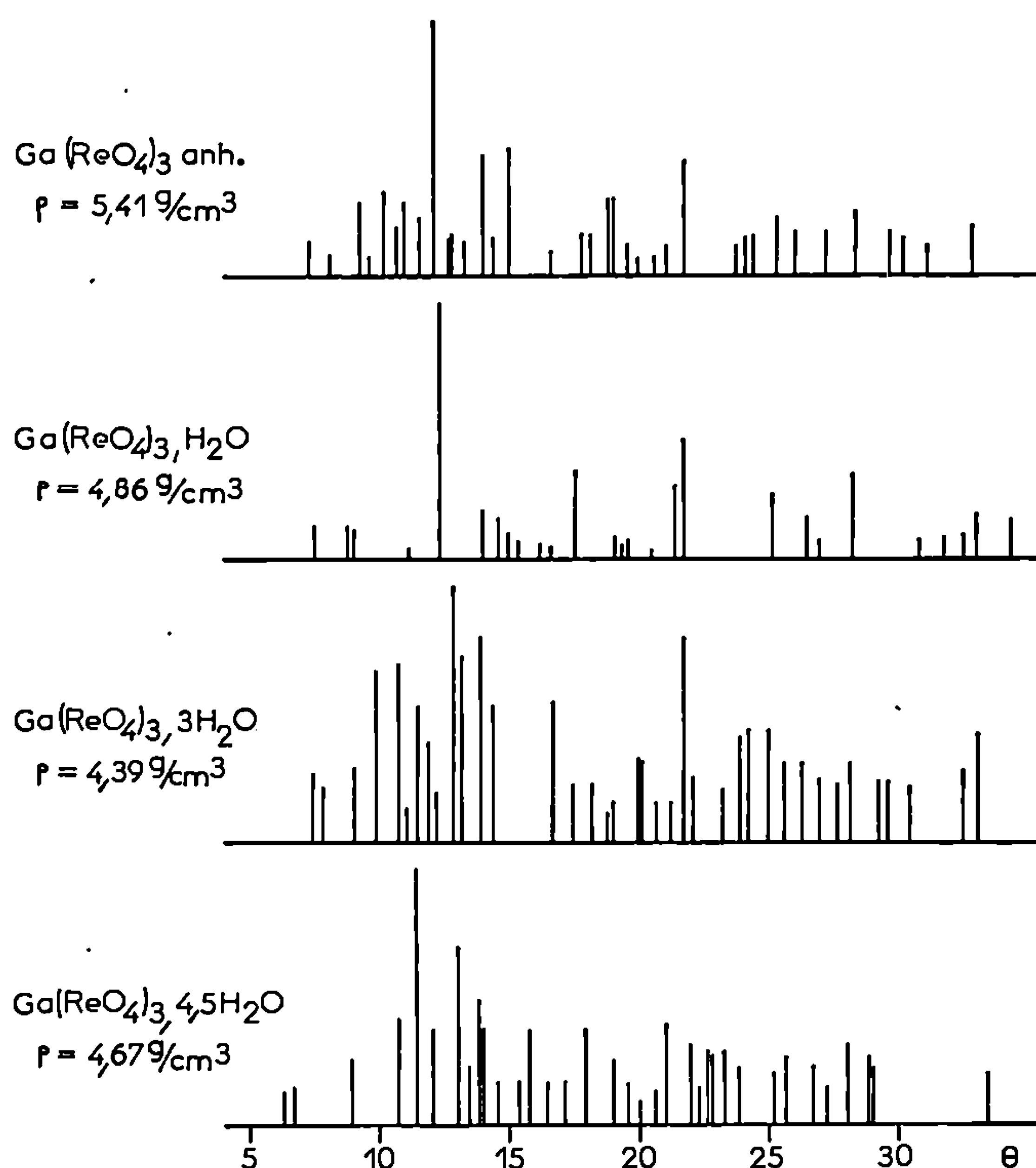


Fig. 3. — Diffractogrammes X et masses volumiques.

Le perrhénate de gallium présente donc de grandes analogies avec ceux d'aluminium et d'indium. En particulier, la similitude des diffractogrammes X des hydrates à 4,5 et 3 molécules d'eau des trois sels nous permet de penser que ces composés sont isomorphes.

(*) Séance du 29 janvier 1968.
(¹) G. Baud et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1966, p. 3608.

(*Laboratoire de Chimie minérale 2, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mécanisme de la décomposition thermique des hydroxychlorures cristallins* $Ln(OH)_2Cl$, *avec* $Ln = Y$ *ou terre rare.* Note (*) de M. **Petr Vasilyevich Klevtsov**, présentée par M. Jean Wyart.

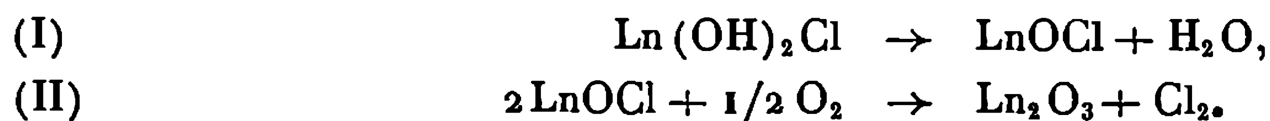
L'analyse thermique des hydroxychlorures d'yttrium et de certaines terres rares indique la formation d'un oxychlorure stable qui s'oxyde pour former le sesquioxyde. Ce composé intermédiaire n'apparaît pas pour l'hydroxychlorure de cérium qui, par chauffage, fournit Ce_2O_3 s'oxydant aussitôt en CeO_2.

L'étude du système Ln_2O_3-Fe_2O_3-$FeCl_3$(NH_4Cl—H_2O), Ln désignant l'yttrium ou une terre rare, précise les conditions de synthèses hydrothermales des ferrites d'yttrium ou de terres rares du type grenat ou perovskite ou spinelle, en même temps que celles de cristaux transparents d'hydroxychlorures $Ln(OH)_2Cl$ qu'on peut obtenir aussi en l'absence de Fe_2O_3, [(1), (2), (3)]. Les cristaux $Y(OH)_2Cl$, à structure lamellaire, sont dimorphes [(4), (5)]; les uns sont monocliniques avec un seul feuillet structural dans la maille, les autres sont orthorhombiques avec deux feuillets par maille (6). Pour les éléments des terres rares allant du lanthane au gadolinium, on n'obtient, entre 450 et 600°C, que la forme monoclinique (7).

L'analyse thermique différentielle de $Y(OH)_2Cl$, sur une quantité de matière inférieure à 0,5 g, est très voisine pour les formes monoclinique et orthorhombique, ce qui confirme leur polytypisme. La décomposition se produit à 430°C et la courbe d'analyse thermique ne présentant plus ensuite d'accident jusque 900°C, indique que le produit de décomposition reste stable jusque cette température. Les diagrammes de rayons X confirment que ce produit est différent de l'oxyde Y_2O_3 qu'on obtient en portant $Y(OH)_2Cl$ à 900°C pendant 2 h dans un four à mouffle.

On observe pour les terres rares, à l'exception du cérium, les mêmes phénomènes, et les produits de décomposition fournissent des diagrammes de rayons X très voisins de ceux obtenus avec le composé d'yttrium. Les crochets endothermiques qui marquent le début de la décomposition sont pour le composé de La, 410°C; Pr, 380°C; Nd, 376°C; Sm, 387°C et Gd, 420°C. Pour le sel de cérium, la décomposition se produit à 402°C, mais le crochet endothermique est suivi d'un crochet exothermique (*fig.* 1).

Pour expliquer la différence de la décomposition en régime dynamique (A. T. D.) ou en régime statique (four à mouffle) nous avons supposé que cette décomposition se fait en deux temps, suivant les réactions



$$\text{(I)} \qquad Ln(OH)_2Cl \rightarrow LnOCl + H_2O,$$

$$\text{(II)} \qquad 2\,LnOCl + 1/2\,O_2 \rightarrow Ln_2O_3 + Cl_2.$$

Effectivement les clichés de rayons X du produit de décomposition de l'analyse thermique sont bien ceux de LnOCl ([8]). D'autre part, la perte de poids de $Y(OH)_2Cl$ après un chauffage à 500°C pendant 2,5 h est de 11,9 %, et celle de $Gd(OH)_2Cl$ obtenue à l'aide d'un dérivatographe (analyse thermique différentielle et analyse thermique pondérale) jusque 770°C est 8,8 %. Les pertes de poids théoriques, d'après la formule (I), pour ces deux composés sont respectivement 11,4 et 8,0 %. Le chauffage dans un four à 900°C donne une perte totale de 31,3 %

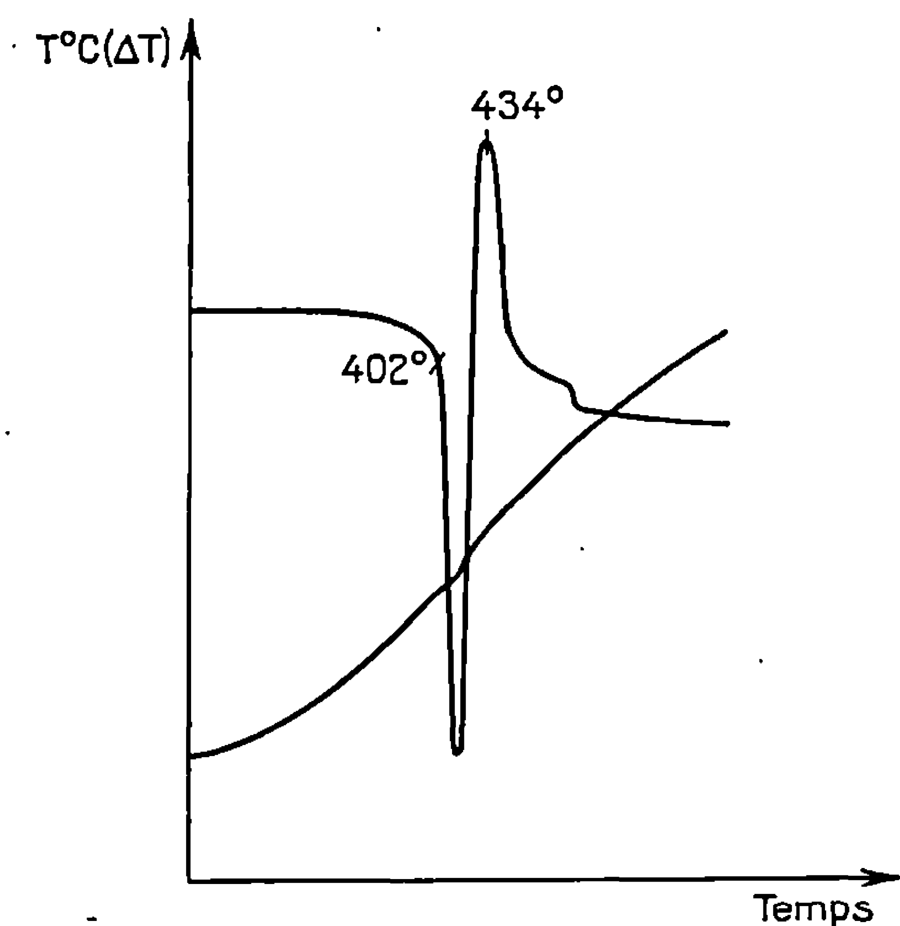


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle de $Ce(OH)_2Cl$.

pour $Y(OH)_2Cl$ ([9]) et pour $Gd(OH)_2Cl$ conduit à une perte supplémentaire de 16 %. Ces nombres correspondent bien à la réaction (II) pour la formation de l'oxyde Ln_2O_3.

Pour obtenir la transformation totale de $Ln(OH)_2Cl$ par l'analyse thermique différentielle, nous avons poussé la température jusque 1100°C. Mais c'est seulement avec $Y(OH)_2Cl$ qu'on a pu ainsi obtenir le sesquioxyde Y_2O_3 (*fig.* 2). La courbe A. T. D. montre que la décomposition de YOCl est intense vers 1000°C et se termine à 1045°C. Le pic exothermique à 996°C résulte de la réaction d'oxydation de la formule (II). Les rayons X confirment que le produit final est bien Y_2O_3.

La température élevée de la transformation de YOCl et l'impossibilité d'obtenir par A. T. D. celle de LnOCl impliquent des vitesses de réactions très faibles.

Pour Ce $(OH)_2Cl$, le pic endothermique de l'A. T. D. à 402°C est suivi d'un crochet exothermique à 434°C lié à un phénomène d'oxydation, car les rayons X montrent l'apparition du dioxyde CeO_2. La perte de poids de $Ce(OH)_2Cl$ chauffé à 500°C est de 18,2 %; elle indique que la

transformation en CeO_2 est complète (perte calculée : 17,9 %), ainsi la décomposition de $Ce(OH)_2Cl$ en Ce_2O_3 se produit sans passer par l'intermédiaire de CeOCl et le sesquioxyde s'oxyde aussitôt en bioxyde CeO_2.

Il semble que l'analyse thermogravimétrique des oxychlorures de terres rares LnOCl, obtenus au cours de la décomposition thermique des chlorures $LnCl_3.nH_2O$, et qui sont isostructuraux de YOCl, ait seule été étudiée jusqu'ici. Les stabilités thermiques vont en décroissant dans l'ordre suivant : LaOCl, NdOCl, SmOCl, PrOCl. CeOCl n'a pas été obtenu par une telle décomposition thermique. Notre étude est en bon accord avec ces résultats.

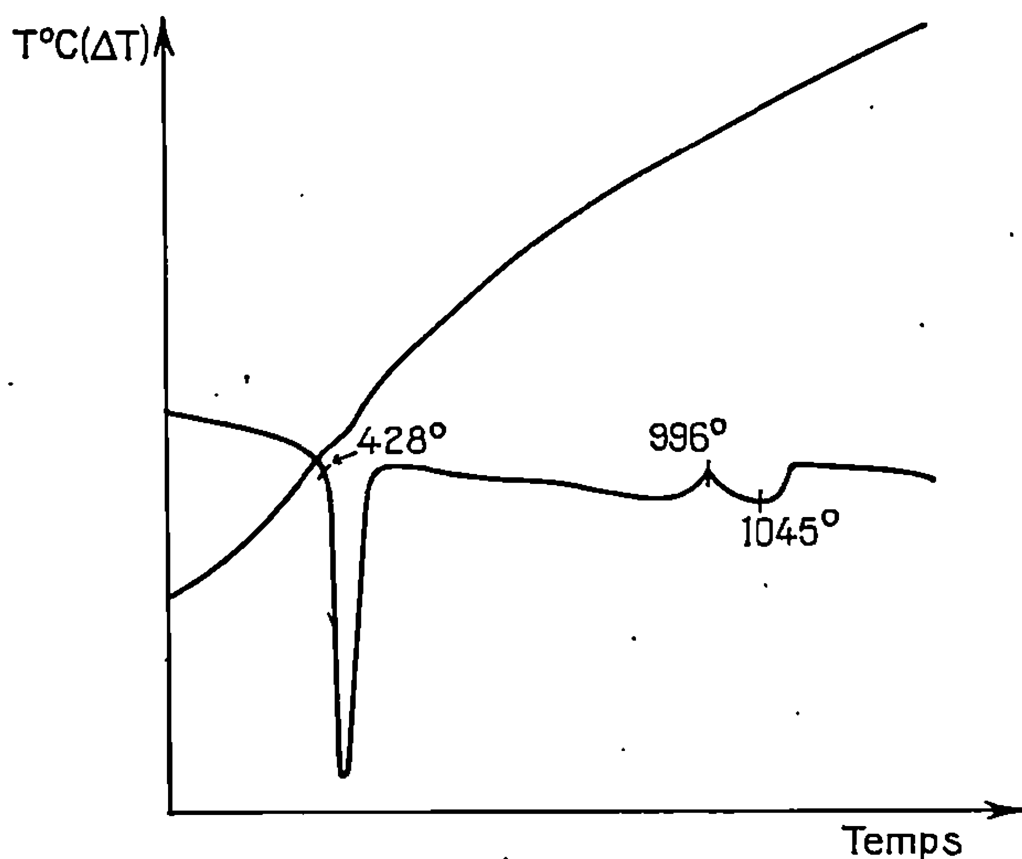


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle de $Y(OH)_2Cl$.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) B. V. Mill, *Kristallografiya*, 7, 1962, p. 644.
(2) P. V. Klevtsov, *Izvesl. Sibirsk., Otdel. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Khim. Nauk.*, 7, 1963, p. 3 (en russe).
(3) B. V. Mill et P. V. Klevtsov, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Neorgan. Materialy*, 2, 1966, p. 1865.
(4) R. F. Klevtsova et P. V. Klevtsov, *Zh. Struct. Khim.*, 7, 1966, p. 556.
(5) R. F. Klevtsova et P. V. Klevtsov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 162, 1965, p. 1079.
(6) K. Dornberger-Schiff et R. F. Klevtsova, *Acta Crystallogr.*, 22, 1967, p. 435.
(7) R. F. Klevtsova et L. A. Glinskaya, *Zh. Struct. Khim.*, 9, 1968 (à paraître).
(8) Powder Diffraction File A. S. T. M., 12-790.
(9) P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova et L. P. Sheina, *Zh. Struct. Khim.*, 6, 1965, p. 469.
(10) W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 1957, p. 118.
(11) W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 1959, p. 136.

(Institut de Chimie minérale,
Académie des Sciences de l'U. R. S. S.,
Novosibirsk 90, *U. R. S. S.*
et *Laboratoire de Minéralogie, associé au C. N. R. S.,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1). *Un nouveau type de glyco-alcaloïde stéroïdique : holacurtine et holacurténine, retirées des feuilles de l'*Holarrhena curtisii *King et Gamble* (*Apocynacées*). Note (*) de

MM. **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie, **Philippe Devissaguet**, **Qui Khuong-Huu**, **Joseph Parello**, **Norman G. Bisset** et **Robert Goutarel.**

Deux alcaloïdes ont été isolés des feuilles de l'*Holarrhena curtisii*, ils comportent une génine stéroïdique liée en 3 avec un sucre aminé. L'holacurtine et l'holacurténine sont, respectivement, les (désoxy-4′ méthylamino-4′ β-D-cymaropyranosido) 3 β, prégnane-5 α ol-14 β one-20 et Δ^{14}-prégnène-5 α one-20. L'holadiolone, prégnane-5 α diol-3 β, 14 β one-20, génine de l'holacurtine, a été isolée à l'état libre.

La présence d'alcaloïdes a été récemment signalée dans les feuilles, tiges et racines d'une Apocynacée asiatique, l'*Holarrhena curtisii* King et Gamble (2). L'extraction des feuilles de cette plante, récoltée en Malaisie par l'un de nous (N. G. B.) donne un extrait alcaloïdique (0,4 %) duquel ont été séparés, par chromatographie sur alumine, un produit neutre, l'holadiolone, et deux alcaloïdes, l'holacurtine et l'holacurténine.

L'*holadiolone*, $C_{21}H_{34}O_3$, F 242°, $[\alpha]_D + 39°$, $[M]_D + 130°$, a été identifiée à la dihydroxy-3 β, 14 β prégnane-5 α one-20, par comparaison avec un échantillon authentique (3) et présente une courbe de *dichroïsme circulaire* positive ($\Delta\varepsilon + 1,1$, λ 286 nm, dioxanne) confirmant la stéréochimie OH-14 β et H-17 α (4). Des digitanols et des génines de ce type, mais de stéréochimie H-17 β ont été signalés dans les Asclépiadacées (5). Le spectre de R. M. N. (*voir* tableau) présente trois singulets de méthyles tertiaires ($COCH_3$, méthyles 18 et 19), ainsi qu'un multiplet attribuable au proton 17 α.

L'*holacurtine*, $C_{29}H_{49}O_5N$, F 162°, $[\alpha]_D + 42°$, $[M]_D + 208°$; *spectre infrarouge* ν(C=O) à 1695 cm^{-1} et OH, NH à 3 440 et 3 320 cm^{-1}, présente dans son *spectre de R. M. N.* (*voir* tableau), les mêmes signaux de $COCH_3$, méthyles 18 et 19, proton en 17α que l'holadiolone qui constitue la partie stéroïdique de la molécule, ainsi que les signaux correspondant à l'autre partie de la molécule, notamment deux singulets de OCH_3 et de NCH_3 et le doublet d'un méthyle secondaire.

La courbe de *dichroïsme circulaire* positive de l'holacurtine est superposable à celle de l'holadiolone, ce qui indique une configuration OH-14β et H-17α. Le chauffage en milieu alcalin (KOH/éthanol 2 N) transforme l'holacurtine en épi-17 holacurtine, non cristallisable, dont la courbe de dichroïsme circulaire négative ($\Delta\varepsilon - 1,86$, λ 291 nm) confirme la stéréochimie H-17 β.

Protons.	δ.	Multiplicité et J.	Protons.	δ.	Multiplicité et J ([1]).
$H_{1'}$.....	4,81	Dd, $J_{1',2'a} = 9,5$ $J_{1',2'e} = 2,0$	H_3......	~3,6	M
$H_{3'}$.....	3,76	M, $\Delta\nu_{1/2} \sim 9$ Hz	OH.....	4,47	S, disparait par D_2O
3 H.....	3,41	S, méthoxyle 3′	H_{17}.....	2,91	M
$H_{4'}$.....	2,13	Dd, $J_{4',5'} = 10,0$ $J_{4'3'} \sim 3$	3 H.....	0,97	S, méthyle 18
3 H.....	2,41	S, méthylamino-4′	3 H.....	0,80	S, méthyle 19
$H_{5'}$.....	3,58	Qd, $J_{5',4'} = 10,0$ $J_{5',6'} = 6$	3 H.....	2,20	S, méthyle 21
3 H.....	1,27	D, J = 6 (méthyle 6′)			

δ : parties par million, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$; J en hertz; multiplicité : S, singulet, D, doublet, Dd, doublet doublé, Q, quadruplet, M, multiplet non résolu.

L'hydrolyse acide de la N-acétylholacurtine, $C_{31}H_{51}O_6N$, F 210-211°, $[\alpha]_D + 55°$, a été réalisée dans le méthanol chlorhydrique 2 N, à la température ambiante (16 h). On isole un produit non azoté, soluble dans l'éther, $C_{21}H_{32}O_2$, F 184-185°, $[\alpha]_D + 49°$, $[M]_D + 155°$, dont le *spectre de R. M. N.* est caractérisé par trois singulets à 0,83, 0,86 et $2,15.10^{-6}$ (méthyles 19 et 18, $COCH_3$) et le multiplet d'un proton oléfinique à $5,15.10^{-6}$. Ce produit peut être obtenu par déshydratation de l'holadiolone dans les mêmes conditions acides et correspond à l'hydroxy-3β Δ^{14}-prégnène-5α one-20. La fraction azotée est soluble dans l'eau et a été isolée sous forme du mélange de deux isomères de formule brute $C_{11}H_{21}O_4N$ (spectre de masse, $M^+ = 231$), dont le *spectre de R. M. N.* présente les signaux correspondant au groupe méthylacétamido, au méthyle secondaire et à deux méthoxyles.

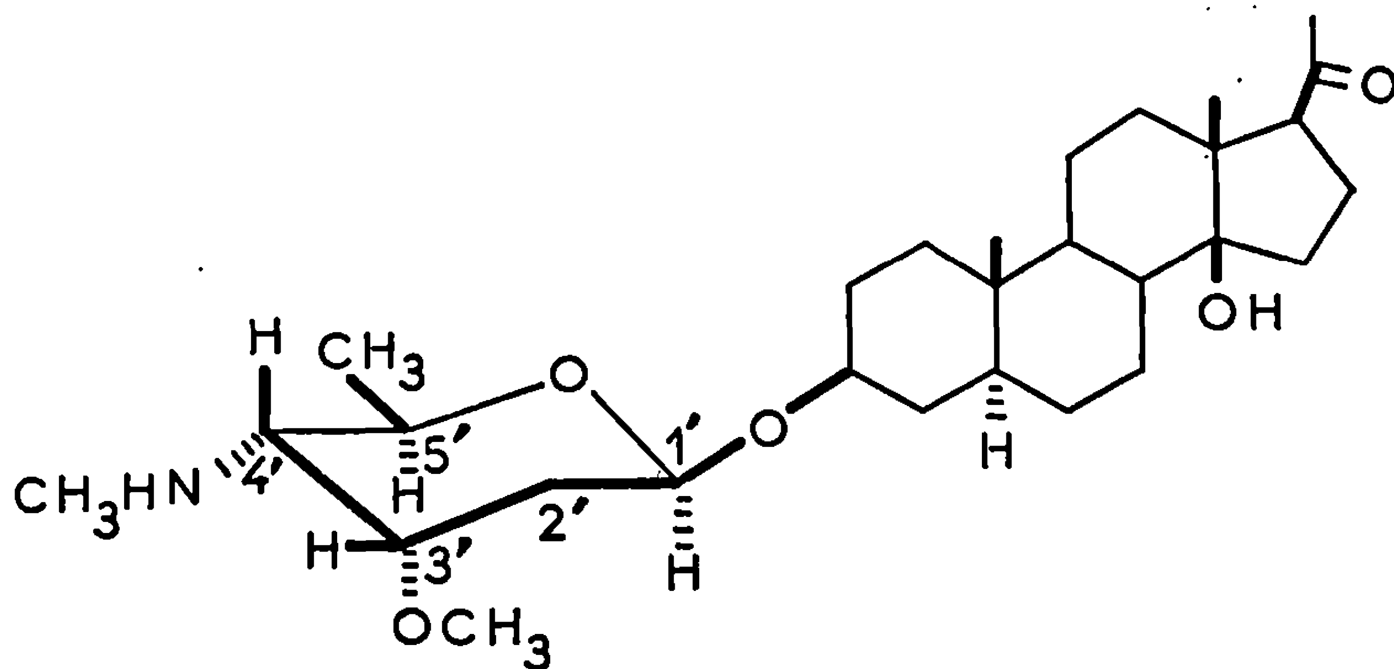
On peut donc en conclure que l'holacurtine est constituée par une génine stéroïdique représentée par la dihydroxy-3β, 14β prégnane-5α one-20, liée en position 3, par une fonction éther à une partie azotée constituée par un tétrahydropyranne porteur d'un méthyle secondaire, d'un $NHCH_3$ et d'un OCH_3 et correspond à un tridésoxyhexose isolé par hydrolyse dans le méthanol sous forme des deux éthers méthyliques épimères. En fait, la facile hydrolyse de l'holacurtine est celle d'un hétéroside de désoxy-2′ hexose ([6]) et l'on peut raisonnablement penser que le sucre aminé est lié à la génine par un groupe éther en 1′.

L'emploi de la technique de *double résonance en R. M. N.* a permis de déterminer la structure de ce sucre aminé :

Le *spectre de R. M. N.* de l'holacurtine (100 MHz; $CDCl_3$) présente, entre 3 et 5.10^{-6}, un ensemble de signaux caractéristiques de protons du type O—CH. Le singulet à $3,41.10^{-6}$ est attribuable à un méthoxyle; le doublet dédoublé à $4,81.10^{-6}$ est celui d'un groupe —O—CH—O— qui, en raison des constantes de couplage (J = 9,5 et J′ = 2,0) peut être attribué à un hydrogène axial couplant avec les deux protons d'un CH_2, dans un tétrahydropyranne ayant une forme chaise stable (proton en 1′

dans un désoxy-2′ hexose). Il reste un massif, entre 3,4 et $3,8.10^{-6}$, correspondant à troix protons dont l'un (signal très étalé non visible et situé à $\simeq 3,6.10^{-6}$ dans le spectre de l'holadiolone) est celui du proton en 3 de la partie stéroïdique. Les deux autres protons appartiennent au sucre aminé.

L'irradiation du doublet à $1,27.10^{-6}$ (méthyle du type $O-C-CH_3$ en 6′) transforme le signal à $3,58.10^{-6}$ (quadruplet doublé) en un doublet (J = 10,0 Hz) dont les deux parties sont d'intensités égales. Le signal à $3,58.10^{-6}$ est donc attribuable au proton en 5′ couplant avec un proton en 4′. La valeur du couplage indique que les signaux à 3,58 et $3,76.10^{-6}$ sont indépendants, ce dernier signal devant être celui du proton voisin du méthoxyle qui, ne pouvant être en 4′, est obligatoirement en 3′.



Holacurtine.

Le groupe $NHCH_3$ doit occuper la position 4′ : l'irradiation du proton 5′ à $3,58.10^{-6}$ transforme le doublet du méthyle en 6′ en un singulet; en même temps, le signal à $2,13.10^{-6}$ (doublet dédoublé) devient un singulet élargi par suite de la suppression de la constante de couplage avec le proton 5′; ce signal doit être attribué au proton 4′ voisin du groupe $NHCH_3$; l'observation au cours de l'irradiation d'un singulet élargi au lieu d'un doublet avec une faible constante de couplage ($J_{4',3'} \sim 3$ Hz) est due à la proximité du proton 3′ ($3,76.10^{-6}$) de la zone d'irradiation.

Cette analyse détermine la position relative de tous les éléments du sucre aminé. La situation vicinale des groupes $NHCH_3$ et OCH_3 est confirmée par la présence, dans les *spectres de masse* de l'holacurtine, de la N-acétylholacurtine et du dérivé azoté d'hydrolyse de celle-ci, d'un ion radicalaire $CH_3RN^+=CH-\dot{C}H-OCH_3$ à *m/e* 87 (R = H) et *m/e* 129 (R = Ac), constituant le pic de base des spectres.

La stéréochimie des carbones 1′, 3′, 4′ et 5′ est indiquée par la valeur des constantes de couplage; le cycle pyranosique étant sous la forme chaise stable, les protons 1′ ($J_{1',2'a} = 9,5$) 4′ et 5′ ($J_{4'5'} = 10,0$) occupent une position axiale, tandis que le proton 3′ doit occuper une position équatoriale (la constante $J_{3',4'} = 3$, repérable sur le signal du proton 4′,

est compatible avec un couplage axial-équatorial; le signal de $H_{3'}$ est faiblement étalé, $9\,Hz = J_{3',2'e} + J_{3',2'a} + J_{3',4'}$. Le sucre aminé a donc la configuration d'un désoxy-4′ méthylamino-4′ cymarose et, en admettant que le remplacement d'une fonction alcool par une fonction amine de stéréochimie identique n'a que peu d'influence sur le sens et la valeur du pouvoir rotatoire, il est possible de postuler la configuration absolue de la partie osidique de la molécule. La différence de rotation moléculaire entre la génine stéroïdique et l'holacurtine étant positive $[+ 208° — (+ 130°) = + 78°]$, l'amino-sucre doit avoir la même configuration absolue que le D-cymarose. Il s'ensuit, et cela est confirmé par la position axiale du proton en 1′, que la liaison osidique doit être β et que l'holacurtine est la (désoxy-4′ méthylamino-4′ β-D-cymaropyranosido)-3 β prégnane-5 α ol-14 β one-20.

L'*holacurténine*, $C_{29}H_{47}O_4N$, F 136-137°, $[\alpha]_D + 57°$, $[M]_D + 268°$; *spectre infrarouge*, ν(C=O) à $1715\,cm^{-1}$, présente, dans son *spectre de R. M. N.*, les signaux de la partie stéroïdique (méthyles 21, 18 et 19, proton oléfinique) identiques à ceux de l'hydroxy-3 β Δ^{14}-prégnène-5 α one-20 et ceux de la partie azotée de l'holacurtine.

L'hydrolyse acide de la N-acétylholacurténine conduit aux mêmes produits que la N-acétylholacurtine. L'holacurténine correspond au produit de déshydratation de l'holacurtine (désoxy-4′ méthylamino-4′ β-D-cymaropyranosido)-3 β Δ^{14}-prégnène-5 α one-20 et peut s'être formée artificiellement au cours de l'extraction en milieu acide.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) X. Lusinchi et P. Milliet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 932.

(2) Phana Douk, *Contribution à l'étude des plantes médicinales du Cambodge* (*Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1966).

(3) H. W. Fehlhaber, D. Lenoir et R. Tschesche, *Conférence internationale de Berlin sur la Spectrométrie de masse*, 25-29 septembre 1967. L'échantillon nous a été fourni par M. R. Tschesche.

(4) P. Crabbe, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Holden-Day, 1965.

(5) T. Reichstein, *Naturwissen*, 54, 1967, p. 53.

(6) L. Fieser et M. Fieser, *Steroids*, Reinhold, New-York, 1959, p. 730.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
Département de Chimie organique,
Groupe des Laboratoires du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation de benzoquinoléines diones.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **François Louvet**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'hydrogénation catalytique de la benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10 ou aza-1 anthraquinone-6.9 se produit en deux stades, pour donner d'abord l'azanthrahydroquinone, puis le dérivé tétrahydrogéné du noyau pyridinique; les deux composés sont instables à l'air et fournissent les azanthraquinones correspondantes avec libération d'eau oxygénée. L'action du cétène donne les dérivés N et O-acétylés des anthrahydroquinones. L'hydrogénation de la pyrquinizarone est différente car elle fournit directement une octahydroquinoléine tétrone, stable à l'air.

Les études dans la série des benzoquinoléines sont encore relativement restreintes bien que certains dérivés de base soient connus depuis longtemps. Des composés tels que les quinones sont cependant dignes d'intérêt en raison des propriétés particulières de l'enchaînement pyridinique et du groupement fonctionnel quinonique.

Parmi ces benzologues, les composés à annellation linéaire, les benzo-[*g*] quinoléines ou aza-1 anthracènes, obtenus par synthèse de Skraup ou de Doebner-Miller et leurs produits d'oxydation, les benzo-[*g*] quinoléine diones-5.10 ou aza-1 anthraquinones-9.10, **1**, méritent une attention particulière [(1), (2)].

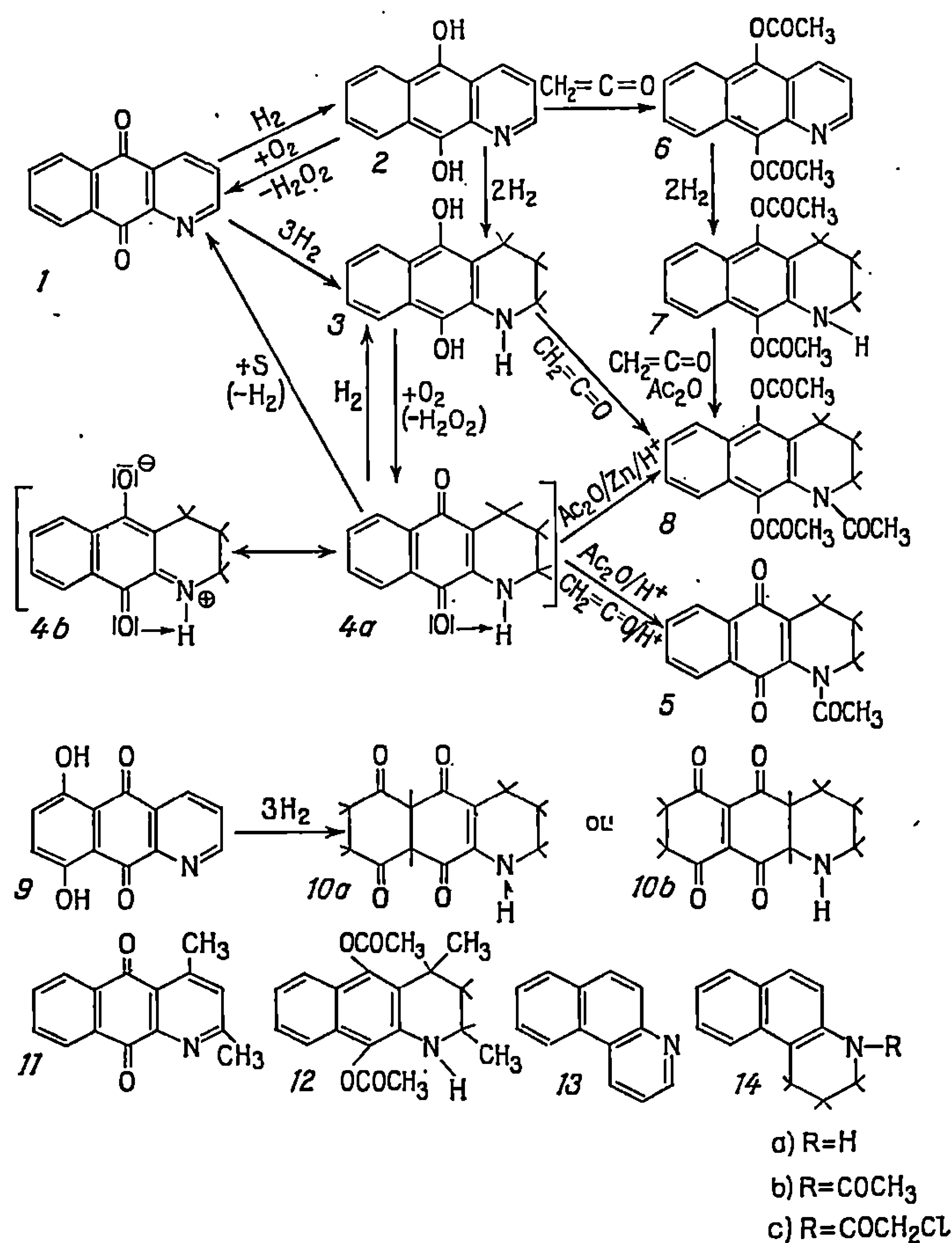
La présente Note a surtout pour objet d'apporter une contribution à l'étude des dérivés hydrogénés de cette quinone et de son dérivé dihydroxylé en 6.9 ou en 5.8 : la pyrquinizarone, **9**.

L'hydrogénation catalytique, à froid (palladium à 5 % sur alumine) de la benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, **1**, dissoute dans le benzène, l'acétate d'éthyle ou l'anisole, permet d'obtenir par fixation de 1 mole H_2 la dihydroxy-5.10 benzo-[*g*] quinoléine, **2**, laquelle, comme toutes les anthrahydroquinones, est difficilement isolable, car elle est très autoxydable à l'air pour redonner le produit de départ avec formation d'eau oxygénée (Rdt $\simeq$ 80 %).

Une hydrogénation plus complète est possible, avec le même catalyseur et les mêmes solvants, et elle donne, par fixation de 2 moles d'hydrogène supplémentaires sur le noyau pyridinique (soit au total 3 moles H_2 sur la quinone), **1**, la tétrahydro-1.2.3.4 dihydroxy-5.10 benzo-[*g*] quinoléine, **3**. Ce composé est difficilement isolable comme le dihydrure, **2**, car il est aussi autoxydable à l'air pour donner, avec libération d'eau oxygénée (Rdt $\simeq$ 80 %), la tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, **4**, $C_{13}H_{11}O_2N$, bâtonnets rouges (dioxanne), F_{inst} 178°; ce composé, déshydrogéné par le soufre à 170°, redonne la quinone de départ, **1**. Il est à noter que l'azanthraquinone tétrahydrogénée, **4**, avait déjà été incidemment préparée par d'autres auteurs (3) par hydrogénation de l'azanthraquinone

au moyen du platine d'Adams suivie d'une séparation par chromatographie sur alumine sans qu'il ait été donné d'indication sur le mécanisme de la réaction et, en particulier, sur la quantité d'hydrogène fixée.

Le composé 4 se présente en beaux cristaux rouge vif dont le spectre infrarouge indique l'existence d'une liaison entre l'hydrogène de l'azote hétérocyclique et le carbonyle du cycle voisin. Si l'on rapproche la coloration du produit de celle de la naphtoquinone-1.4 et de celle de la benzo-[g] quinoléine dione-5.10, 1, toutes deux jaune pâle, on constate qu'un effet bathochrome est apporté par la présence d'un groupement iminé hétérocyclique et il en est de même par l'introduction d'un amino en α d'un carbonyle dans la naphtoquinone-1.4 (l'amino-2 naphtoquinone-1.4 et ses dérivés N-substitués sont des corps rouges). Cette coloration peut être expliquée en considérant qu'on a affaire à un composé bipolaire 4 *b*, dont la structure est une forme mésomère de la formule classique, 4 *a*.



Les dérivés O-acétylés des formes anthrahydroquinoniques et les dérivés N-acétylés des formes iminiques ont été préparés, par acétylation au moyen du cétène qui s'est révélé être d'un emploi plus sélectif que l'anhydride acétique.

L'action du cétène, à froid, en milieu acide fort (H_2SO_4), sur la tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 4, dissoute dans l'acétate d'éthyle, donne le dérivé N-acétylé attendu : l'acétyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 5, $C_{15}H_{13}O_3N$, plaquettes jaune pâle (éthanol), F_{inst} 167°. L'anhydride acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique, donne également le produit. En milieu neutre, la réaction n'a pas lieu, sans doute par suite de la liaison hydrogène mentionnée ci-dessus, laquelle disparaît par salification. Signalons incidemment que le dérivé N-chloracétylé : la chloracétyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, $C_{15}H_{12}ClO_3N$, plaquettes jaunes (benzène-cyclohexane), F_{inst} 178°, est obtenue également avec le chlorure d'acétyle.

Les deux azanthrahydroquinones, 2 et 3, bien qu'instables à l'air, réagissent facilement en atmosphère inerte avec le cétène en milieu neutre.

Ainsi, la dihydroxy-5.10 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 2, dissoute dans l'acétate d'éthyle, traitée, à froid, par le cétène à l'abri de l'air, donne la diacétoxy-5.10 benzo-[*g*] quinoléine, 6, $C_{17}H_{13}O_4N$, paillettes jaunes (benzène-cyclohexane), F_{inst} 246°; elle peut être obtenue encore par réduction acétylante de la quinone 1 (chauffage dans l'anhydride acétique en présence de zinc et d'un peu d'acide fort). Son hydrogénation catalytique (palladium à 5 % sur alumine), dans l'acétate d'éthyle, fournit le dérivé tétrahydrogéné correspondant, la diacétoxy-5.10 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine, 7, $C_{17}H_{17}O_4N$, plaquettes incolores (benzène-cyclohexane), F_{inst} 192°. L'acétylation de ce dernier corps par le cétène, en milieu neutre, dans l'acétate d'éthyle conduit au dérivé N-acétylé : la diacétoxy-5.10 acétyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine, 8, $C_{19}H_{19}O_5N$, plaquettes incolores (éthanol) F_{inst} 191°. Ce corps peut être obtenu plus directement à partir de la dihydroxy-5.10 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine, 3, instable à l'air, par triacétylation au moyen du cétène en milieu neutre. Enfin, la réduction acétylante (zinc en présence d'anhydride acétique et d'acide fort) de la tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 4, permet d'aboutir également à ce composé.

Un autre corps intéressant de la série est la pyrquinizarone ou dihydroxy-6.9 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 9, composé facilement accessible par condensation de Friedel et Crafts entre l'hydroquinone et l'anhydride quinoléique ([4]). Son hydrogénation catalytique (palladium à 5 % sur alumine) dans l'anisole se déroule apparemment comme dans le cas de la benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 1, c'est-à-dire qu'il y a fixation de $3H_2$ correspondant à la réduction des carbonyles en les dihydroxyles, puis attaque du noyau pyridinique. Toutefois, la solution jaune du produit

ne se réoxyde pas à l'air (pas de formation d'eau oxygénée) et ne donne donc pas la quinone tétrahydrogénée dihydroxylée qu'on devait obtenir par analogie avec ce qui a été signalé ci-dessus. On isole, en revanche, un produit jaune dont le spectre de résonance magnétique nucléaire montre la présence de 13 protons sans aucun proton des hydroxyles. Ces résultats permettent de supposer qu'on a affaire à une octahydro-quinoléine tétrone, en l'espèce l'octahydro-1.2.3.4, 5 *a*, 7, 8, 9 *a* benzo-[*g*] quinoléine tétrone-5.6.9.10, 10 *a*, ou l'octahydro-1.2.3.4, 4 *a*, 7, 8, 10 *a* benzo-[*g*] quinoléine tétrone-5.6.9.10, 10 *b*, $C_{13}H_{13}O_4N$, lamelles jaunes (acétate d'éthyle), F_{inst} 208°. Ce composé dont la structure est en rapport avec certains produits naturels pourrait posséder des propriétés pharmacodynamiques intéressantes.

Enfin, l'amorce d'autres études s'est manifestée par la préparation de corps nouveaux qu'on signale ici pour mémoire.

La diméthyl-2.4 benzo-[*g*] quinoléine dione-5.10, 11, d'accès plus facile que l'azanthraquinone, 1, est susceptible de donner des composés hydrogénés du même type que ceux qui viennent d'être décrits (²). Toutefois, l'hydrogénation catalytique fournit des corps instables avec lesquels l'acétylation ne conduit pas à des corps définis. Seul le produit de réduction acétylante de la quinone, 11, a conduit au diacétoxy-5.10 diméthyl-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*g*] quinoléine, 12, $C_{19}H_{21}O_4N$, bâtonnets jaunes (benzène), F_{inst} 208°.

Les benzoquinoléines angulaires [*f*], 13, et [*h*], préparées facilement à partir des β et α-naphtylamines [(⁵), (⁶)], soumises à l'hydrogénation catalytique à froid (palladium à 5 % sur alumine), dans l'éthanol, le diméthylformamide ou l'acétate d'éthyle, fixent 2 moles H_2 pour donner les dérivés tétrahydrogénés sur le noyau pyridinique. Ces bases sont assez peu stables à l'air et elles n'ont pu être isolées sous forme cristallisée. Cependant, l'une d'elles, la tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*f*] quinoléine, 14 *a*, a fourni deux dérivés caractéristiques, le dérivé acétylé-1, 14 *b*, $C_{15}H_{15}ON$, paillettes jaunes (éther isopropylique), F_{inst} 84°, et le dérivé chloracétylé-1, 14 *c*, $C_{15}H_{14}ONCl$, lamelles jaunes (benzène-cyclohexane), F_{inst} 118°.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(¹) A. Étienne, *Ann. Chim.*, 1, [12], 1946, p. 5.
(²) W. S. Johnson et F. J. Mathews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 210.
(³) A. J. Birch, D. N. Butler et J. B. Sidell, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2941.
(⁴) H. Raudnitz, *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 513.
(⁵) C. A. Knuepel, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 708.
(⁶) J. A. Baltrop et K. E. Mac Phoe, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 638.

(*Laboratoire de Chimie industrielle, C. N. A. M.*, 292, *rue Saint-Martin, Paris*, 3ᵉ.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux composés hydroxylés acétyléniques.* Note (*) de M. **Roland Epsztein**, Mlle **Nicole Le Gallic** et M. **Israël Marszak**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent la synthèse des pentyne-1 diol-3.4 diastéréoisomères et de l'undécadiyne-1.5 ol-4, ainsi que quelques réactions de ces composés.

Dans des Notes antérieures [(2) à (4)] nous avions décrit la synthèse et le comportement chimique d'α-glycols bisecondaires diacétyléniques de formule générale



RC≡CCH(OH)CH(OH)C≡CR.

Nous avions constaté que les termes de cette série de configuration méso se cyclisent en milieu alcalin pour donner des dérivés furanniques, tandis que les racémiques restent pratiquement inchangés dans les mêmes conditions.

Ceci nous a conduits à étendre nos recherches à des composés voisins dérivant de ces glycols par supression, soit d'une triple liaison, soit d'un OH, c'est-à-dire respectivement les α-glycols monoacétyléniques RC≡CCH (OH) CH (OH) R′ et les monoalcools α⁻, β′-diacétyléniques RC≡CCH (OH) CH_2C≡CR′.

En ce qui concerne les α-glycols bisecondaires monoacétyléniques, nous nous sommes proposé d'abord d'étudier la synthèse et les propriétés de la paire de diastéréoisomères correspondant au premier terme de cette série, les pentyne-1 diol-3.4 (I) thréo et érythro



(I) HC≡CCH(OH)CH(OH)CH_3.

Comme matière première, nous avons choisi le propénylacétylène, qui par hydroxylation de sa double liaison, pouvait nous conduire à ces deux composés. Nous avons préparé le propénylacétylène d'après Allan et Whiting (5), par action de la potasse sur le *p*-toluènesulfonate du pentyne-1 ol-4. Cette méthode, on le sait, conduit à un mélange contenant les isomères *cis* et *trans* dans les proportions d'environ 65 et 35 %.

....

Oxydé selon Swern (6), par l'eau oxygénée dans l'acide formique, le mélange de propénylacétylènes a fourni, avec un rendement de l'ordre de 20 %, un produit $É_{0,15}$ 55-58°, n_D^{20} 1,4645 qui semblait bien être le glycol cherché, mais impur malgré des distillations répétées. En effet son spectre infrarouge montre la présence, outre les fonctions acétylénique vrai et OH, d'un carbonyle et d'une double liaison. Les essais de purification du mélange et de séparation des deux glycols diastéréoisomères par chromatographie de leurs dioxolannes ne nous ont pas, jusqu'à présent, donné de résultats satisfaisants.

Nous avons alors cherché à séparer lès glycols diastéréoisomères sous la forme de leurs dibenzoates. Après des recristallisations répétées dans l'éther de pétrole et le cyclohexane, nous avons obtenu deux produits : l'un (II *a*), de beaucoup le plus abondant (environ 50 % par rapport à la

théorie), F 127°; l'autre (II *b*), en toute petite quantité, F 88-90°. Le reste du produit de benzoylation était constitué par un mélange (II *c*) que nous n'avons pas pu purifier davantage. Les deux composés solides répondent tous deux à la formule du dibenzoate attendu et leurs spectres infrarouges sont en accord avec la structure supposée


(II) $HC{\equiv}CCH(OCOC_6H_5)CH(OCOC_6H_5)CH_3$.

Il s'agissait donc vraisemblablement des deux esters diastéréoisomères. Le plus abondant devait posséder la configuration thréo puisque l'oléfine de départ était plus riche en isomère *cis*.

Par saponification, il a fourni le glycol correspondant (I), $É_{18}$ 107°, n_D^{20} 1,4670.

Ce glycol a absorbé, en présence de nickel Raney, 2 mol. d'hydrogène, conduisant au dérivé saturé correspondant $C_2H_5CH(OH)CH(OH)CH_3$, $É_{10}$ 81°, n_D^{20} 1,4320 (7) qui a donné un dinitrobenzoate fondant à 160°, identique au dérivé du pentanediol-2.3 thréo (7).

Le produit de point de fusion 88-90°, dont nous ne disposions que de très petites quantités, a conduit par la même suite de réactions, au dinitrobenzoate du glycol saturé correspondant, F 206° identique au dérivé du pentanediol érythro (7).

Après ces premiers essais, il nous a semblé préférable d'utiliser comme matière première les propénylacétylènes *cis* et *trans* purs (5).

A partir de l'isomère *cis*, toujours par oxydation performique, nous avons obtenu le glycol I thréo attendu que nous avons purifié par l'intermédiaire de son dibenzoate.

A partir de l'isomère *trans*, nous avons abouti au glycol I érythro, $É_{15}$ 101-103°, n_D^{20} 1,4670, qui se solidifie par refroidissement. Recristallisé (éther-éther de pétrole), ce composé fond à 28-30°. Très hygroscopique, il se liquéfie rapidement à l'air.

Nous avons pu préparer ce même glycol par oxydation du propénylacétylène *cis* au moyen de réactif de Milas, eau oxygénée dans l'alcool tertiobutylique, en présence d'acide osmique (8).

Le rendement de chacune de ces trois opérations est de l'ordre de 15 %.

En possession de la paire de pentynediols diastéréoisomères, nous avons abordé l'étude des propriétés chimiques de ces composés.

Nous avons d'abord voulu voir si l'on pouvait les utiliser pour passer à leurs homologues supérieurs à fonction acétylénique bisubstitué. La méthode qui nous paraissait la plus indiquée pour aboutir à ces composés est celle due à Duchon d'Engenières, Miocque et Gautier (9), qui permet d'alcoyler un alcool acétylénique vrai exclusivement sur le carbone, en utilisant comme agent métalant l'amidure de lithium dans l'ammoniac liquide.

Cette méthode s'est montrée extrêmement avantageuse dans notre cas. Ainsi, à partir du pentynediol thréo, nous avons obtenu, en traitant son

dérivé lithié par le bromure d'amyle, le décyne-6 diol-8.9 thréo attendu



$C_5H_{11}C{\equiv}CCH(OH)CH(OH)CH_3$,

$É_{0,2}$ 85-86°, n_D^{20} 1,4655, avec un rendement de 82 %.

En présence de nickel Raney, il absorbe 2 mol. d'hydrogène, conduisant au décanediol-2.3 thréo, $C_7H_{15}CH(OH)CH(OH)CH_3$, $É_{0,25}$ 89-90°, n_D^{20} 1,4465, F 20-22°.

De la même façon, le pentynediol érythro a fourni le décynediol érythro correspondant, $É_{0,2}$ 86-87°, n_D^{20} 1,4660, F (pentane) 43° et, après hydrogénation catalytique, le décanediol-2.3 thréo, F (pentane) 56-57°.

Nous nous sommes ensuite proposé d'étudier l'aminométhylation de nos pentynediols.

....

Par contre, les benzoates de ces glycols se sont prêtés à cette condensation de façon très satisfaisante.

Ainsi, le composé II *a* a donné dans ces conditions, le produit attendu, le dibenzoate (III) du diméthylamino-1 hexyne-2 diol-4.5 thréo, $É_{10^{-4}}$ 150°, n_D^{20} 1,5405, avec un rendement de 80 %.



(III) $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH(OCOC_6H_5)CH(OCOC_6H_5)CH_3$,

Chlorhydrate, F (benzène-éther) 131°.

Dérivé iodométhylé, F (acétone-éther) 186-187°.

Saponifié par le carbonate de potassium dans l'alcool méthylique, l'aminodiester a conduit au glycol correspondant (IV) thréo



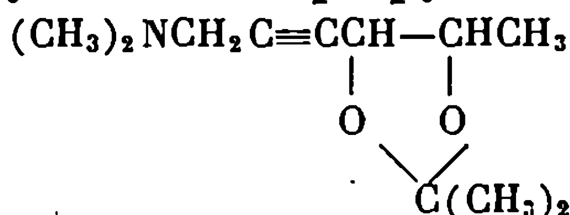
(IV) $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH(OH)CH(OH)CH_3$,

$É_{0,3}$ 105-106°, F (éther) 51-52°.

En présence de nickel Raney, l'aminoglycol (IV) absorbe 2 mol. d'hydrogène, fournissant l'aminoglycol saturé correspondant, le diméthylamino-1 hexanediol-4.5 thréo, $(CH_3)_2N(CH_2)_3CH(OH)CH(OH)CH_3$, $É_{0,15}$ 81°, n_D^{20} 1,4610.

Avec le dibenzoate du pentyne diol érythro (II *b*), nous avons obtenu de même, mais sans isoler l'aminodibenzoate, le diméthylamino-1 hexyne-2 diol-4.5 (IV) érythro, F (benzène) 87°. Dérivé iodométhylé, F (acétone) 89°.

Nous avons cherché à préparer les chlorhydrates des deux aminoglycols acétyléniques. Jusqu'à présent, nous ne sommes pas parvenus à les isoler, en raison de leur grande hygroscopicité. Mais nous avons pu observer une différence notable de comportement entre les deux diastéréoisomères. En effet, alors que le chlorhydrate de l'aminoglycol érythro, chauffé dans l'acétone, reste inchangé, le dérivé thréo se transforme, dans une proportion non négligeable en dioxolanne. Nous avons pu ainsi isoler, avec un rendement atteignant 30 %, le diméthylamino-1 isopropylidènedioxy-4.5 hexyne-2 *trans*



$É_{12}$ 104-106°, n_D^{20} 1,4495. Dérivé iodométhylé, F (acétone-éther) 141°.

En ce qui concerne les monoalcools α, β'-diacétyléniques, un petit nombre de composés de cette série étaient déjà connus [([10]), ([11])]. Ils ont été préparés par action du dérivé zincique ou mieux aluminique du bromure de propargyle sur les aldéhydes α-acétyléniques.

Nous avons pu, par la dernière méthode, obtenir à partir de l'octyne-2 al, avec un rendement de 65 %, l'undécadiyne-1-5 ol-4 (V)


(V) $HC{\equiv}CCH_2CH(OH)C{\equiv}CC_5H_{11}$,

$É_{0,1}$ 66°, n_D^{20} 1,4705. Signalons que ce même alcool a été obtenu depuis par Gaudemar et Travers ([12]).

A partir de cet alcool acétylénique vrai, on peut aboutir à ses dérivés à fonction acétylénique bisubstitué, en le condensant, sous la forme de son dérivé lithié, avec un bromure d'alcoyle, dans l'ammoniac liquide. Ainsi, avec le bromure d'amyle, il a fourni, avec un rendement de l'ordre de 50 %, l'hexadécadiyne-6.10 ol-8 $C_5H_{11}C{\equiv}CCH(OH)CH_2C{\equiv}CC_5H_{11}$, $É_{0,1}$ 113°, n_D^{20} 1,4730.

En présence de nickel de Raney, ce composé absorbe 4 mol. d'hydrogène, conduisant à l'hexadécanol-8 ([13]), F 48°.

L'aminométhylation de l'undécadiynol (V) peut être réalisée directement. Elle nous a donné, avec un rendement de 74 %, le diméthylamino-1 dodécadiyne-2.6 ol-5


$(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2CH(OH)C{\equiv}CC_5H_{11}$,

$É_{0,2}$ 116°, n_D^{20} 1,4880.

Signalons enfin qu'on peut remplacer l'hydroxyle de l'undécadiynol (V) par un reste aminé, par l'intermédiaire de son *p*-toluènesulfonate. Nous avons pu ainsi obtenir, avec un rendement global d'environ 10 %, le diméthylamino-4 undécadiyne-1.5 $HC{\equiv}CCH_2CH(N(CH_3)_2)C{\equiv}CC_5H_{11}$, $É_{0,2}$ 68°, n_D^{20} 1,4650.



Ces recherches sont poursuivies dans diverses directions.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14945, déposé le 7 décembre 1966, ouvert à la demande des auteurs le 18 décembre 1967.

(2) M. Koulkes et I. Marszak, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 785.

(3) I. Marszak, R. Epsztein et S. Holand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 289.

(4) S. Holand et R. Epsztein, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2876; 261, 1965, p. 4449.

(5) J. L. H. Allan et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3314.

(6) D. Swern, G. N. Billen et J. T. Scanlan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1504.

(7) H. J. Lucas, M. J. Schlatter et R. C. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 22.

(8) N. A. Milas et S. Susman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1302.

(9) M. Duchon d'Engenières, M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2477.

(10) L. Crombie et J. Jacklin, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1632.

(11) F. Sondheimer, Y. Amiel et Y. Gaoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 270.

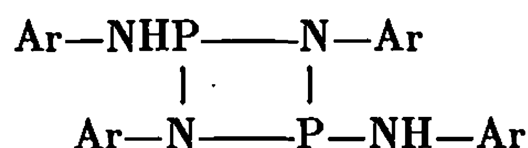
(12) M. Gaudemar et S. Travers, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 139.

(13) F. Asinger et H. Eckoldt, *Chem. Ber.*, 76, 1943, p. 579.

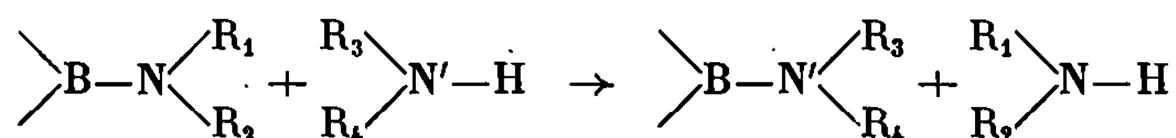
(Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National de Recherche chimique appliquée, Vert-le-Petit, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de transamination entre le tris (diéthylamino) phosphine et deux amines primaires aromatiques : l'aniline et la paratoluidine. Synthèse de composés cycliques.* Note (*) de MM. **Gilbert Peiffer**, **André Guillemonat** et **Jean-Claude Traynard**, présentée par M. Georges Champetier.

La tris (diéthylamino) phosphine $[(C_2H_5)N_3]_3P$ réagit sur l'aniline et la paratoluidine et conduit avec un rendement voisin de 50 % à des composés de structure cyclique :



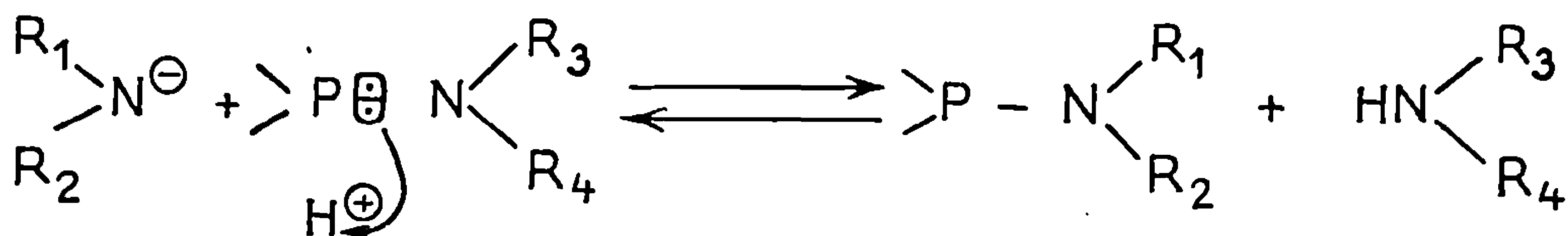
Les réactions de transamination se placent dans le vaste cadre des réactions d'échange. Jusqu'à ces dernières années, elles ne concernaient presque essentiellement que les acides α-aminés et α-cétoniques (1). Quelques auteurs cependant, ont étudié des réactions d'échange dans d'autres séries. Ainsi, dans le cas des aminoboranes, English (2) et Aubrey (3) ont mis en évidence des réactions du type :



Plus récemment, Burgada (4) a étudié l'action de quelques amines secondaires sur les tris (alkylamino) phosphine. Cet auteur a pu montrer que le déplacement du groupement $—NR_2$ fixé à l'atome de phosphore dépendait de deux facteurs :

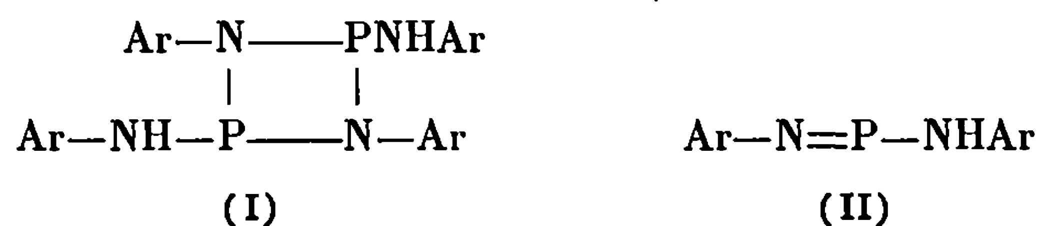
— Le déplacement est d'autant plus difficile que le reste amide de $P—NR_2$ est plus lourd. Pratiquement seuls les premiers termes tels que $P[N(CH_3)_2]_3$ et $P[N(C_2H_5)_2]_3$ donnent des réactions d'échange.

— Le déplacement est d'autant plus facile que la base mise en jeu est plus forte, tel est le cas pour la pyrrolidine (*pkb* 2,7), la pipéridine (*pkb* 2,8), la morpholine (*pkb* 5,6), le proton de l'amine est alors suffisamment mobile et l'échange est pratiquement total :



Ces réactions d'échange n'ont guère été étudiées qu'avec des amines secondaires.

On ne peut citer comme travaux relatifs aux amines primaires que ceux de Vetter (5) sur la tris (diméthylamino) arsine et dans le cas particulier des amino phosphines une publication du même auteur (6) concernant l'action de l'aniline sur la tris (diméthylamino) phosphine. Cet auteur obtient la diméthylamino bis (di-anilidoamino) phosphine qui par chauffage peut conduire au composé (I). Nous nous sommes alors proposés d'étudier l'action de l'aniline et de la paratoluidine sur la tris (diéthylamino) phosphine. Nous avons obtenu dans les deux cas des composés cycliques de formule (I)



Nous pensons qu'il se forme intermédiairement $(Ar\,NH)_2—P—N(C_2H_5)_2$ et que deux molécules de ces composés réagissent l'une sur l'autre pour donner (I) avec départ de diéthylamine. Grimmel (7) signale la formation de composés (II) par action d'amines primaires sur le trichlorure de phosphore, ces composés se dimérisant au sein du toluène pour donner (I).

La structure des produits obtenus a été établie par l'analyse élémentaire, la détermination des masses moléculaires et l'examen des spectres infrarouges. Pour les mesures de masse moléculaire on a utilisé l'osmomètre Mechrolab 301 A grâce auquel on mesure en fait la différence de tension de vapeur à 25°C entre un solvant et une solution diluée (0,02 — 0,1 M) de nos composés.

Les spectres infrarouges présentent la bande caractéristique de la liaison P—N entre 700 et 740 cm^{-1} (8) et la bande de vibration P—N—Ar à 930 cm^{-1} (9). On ne note pas la bande caractéristique de la liaison P=N à 1280 cm^{-1} (10), ce qui exclut les composés (II).

Partie expérimentale. — Dans un ballon de 500 cm^3 muni d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant à reflux, on mélange 0,1 mole de tris (diéthylamino) phosphine (11) et 0,3 mole d'amine aromatique. On chauffe le tout au bain-marie de manière à maintenir la température entre 60 et 70°C. La durée de chauffage varie selon l'amine traitée (5 h pour l'aniline, 2 h pour la paratoluidine). La réaction terminée, l'excès d'amine est chassé sous vide. Le produit se prend alors en masse. Après plusieurs recristallisations dans l'éther anhydre ou le toluène, on obtient dans les deux cas des solides blancs. Les points de fusion ont été mesurés en tube scellé sous atmosphère d'azote. Nous avons obtenu :

a. Par action de l'aniline : $P_2H_4C_{24}H_{22}$; Rdt par rapport à la tris (diéthylamino) phosphine 45 %; F 144-145°C. Vetter (6) donne pour ce même composé, F 248-250°C, mais il n'indique pas la façon dont le point de fusion a été déterminé; or ces corps sont très fragiles et le point de fusion véritable ne peut être observé que sous azote; masse moléculaire trouvée,

424 (théorique 428); analyse élémentaire ([12]) : calculé %, C 68,57; H 5,23; N 13,33; P 14,76; trouvé %, C 66,65; H 6,36; N 13,22; P 14,09.

b. Par action de la paratoluidine : $P_2H_4C_{28}H_{30}$; Rdt 53,5 %; F 163-164°C; masse moléculaire trouvée, 478 (théorique, 484); analyse élémentaire : calculé %, C 69,42; H 6,19; N 11,57; P 12,81; trouvé %, C 67,97; H 6,57; N 11,57; P 12,91.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

([1]) R. M. HERBST et L. L. ENGEL, *J. Biol. Chem.*, 107, 1934, p. 505.
([2]) W. D. ENGLISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2122.
([3]) D. W. AUBREY, M. F. LAPPERT et M. K. MAJUMDAR, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4088.
([4]) R. BURGADA, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.
([5]) H. J. VETTER, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 943.
([6]) H. J. VETTER et H. NOTH, *Ber.*, 96, 1963, p. 1308.
([7]) H. W. GRIMMEL, A. GUENTHER et J. F. MORGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 539.
([8]) C. LAFFITE, *Thèses*, Montpellier, 1965.
([9]) L. MAIER, *Helv. Chim. Act.*, 47, 1964, p. 2129.
([10]) L. W. DAASH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3403.
([11]) C. STUEBE et H. P. LANKELMA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 976.

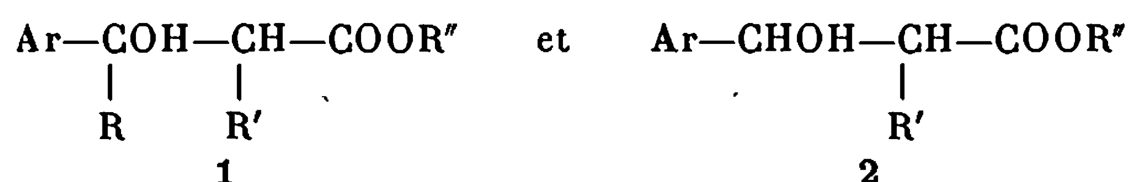
([12]) Les microanalyses ont été effectuées au Centre de Microanalyse du C.N.R.S. de Montpellier. Les erreurs sur le carbone et l'hydrogène proviennent vraisemblablement d'une combustion incomplète de la substance, comme en témoigne le fait que la somme des nombres trouvés expérimentalement est inférieure à 100.

(École de Chimie, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques nouvelles informations sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky.* Note (*) de Mme **Françoise Gaudemar-Bardone** et M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Georges Champetier.

Les proportions des isomères thréo et érythro obtenus en condensant l'acétophénone avec le zincique de l'α-bromobutyrate d'éthyle dépendent, entre autres, de deux facteurs : température et solvant.

On sait que la réaction d'un dérivé carbonylé R—CO—R′ avec un α-bromester R″—CHBr—COOEt est susceptible de conduire à deux β-hydroxyesters thréo et érythro. Des proportions respectives de ces diastéréo-isomères, il doit être possible de tirer des conclusions intéressant la structure du complexe intermédiaire de Reformatsky et le processus réactionnel. Ces questions ont retenu l'attention depuis de nombreuses années et le dernier Mémoire en date est celui de J. Jacques et coll. [1]. Dans cet important travail, les auteurs mettent au point une méthode permettant de doser par spectrographie de R. M. N. les isomères thréo et érythro dans les produits de type :



Ils appliquent ensuite leur technique à de très nombreux couples diastéréo-isomères de type 1 ou 2. Ils peuvent ainsi préciser les proportions de formes thréo et érythro en fonction de la nature de Ar, R, R′ et R″. Notons que ces β-hydroxyesters ont tous été préparés par la méthode classique de Reformatsky.

L'un de nous a décrit récemment la préparation des zinciques intermédiaires de Reformatsky à partir de deux bromesters : CH_2Br—COOEt et $(CH_3)_2CBr$—COOEt [2]. Sous réserve de très légères modifications expérimentales, il est tout aussi facile d'obtenir avec un bon rendement les zinciques des bromures de type R—CHBr—COOR′. Cette possibilité nous a incités à attaquer le problème de la stéréochimie de la réaction de Reformatsky sous d'autres angles : nature du solvant et température.

Rappelons que, dans notre technique, nous préparons d'abord les métalliques intermédiaires; puis nous les condensons avec les dérivés carbonylés, ce qui nous donne beaucoup plus de souplesse dans l'étude des différents paramètres de la réaction.

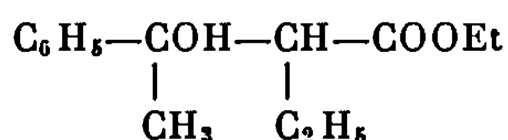
Nous avons vérifié sur un exemple décrit par J. Jacques :



que la technique classique de Reformatsky conduit à un mélange thréo-érythro sensiblement identique à celui obtenu par notre méthode, à condition que celle-ci soit mise en œuvre dans le méthylal et à une température voisine de l'ambiante. J. Jacques indique 30 % d'érythro et 70 % de thréo; nous trouvons respectivement 29 et 71 %, or la méthode n'est exacte qu'à quelques pour-cent près.

Dans un second temps, nous avons suivi l'évolution du pourcentage thréo-érythro en fonction de la température réactionnelle et de la nature du solvant, au cours de la condensation de $C_6H_5—CO—CH_3$ avec $C_2H_5—CHBr—COOEt$. Nos résultats sont groupés dans le tableau :

Résultats relatifs à la préparation de



N° de l'essai.	Technique.	Solvant.	Température (°C).	Temps réactionnel (mn).	Rdt (%).	Érythro (%).	Thréo (%).
1.......	*a*	Benzène	80	100	62	31	69
2.......	*a*	Méthylal	45	200	74	25	75
3.......	*b*	»	—10	10	69	26	74
4.......	*b*	»	—20	3	70	32	68
5.......	*b*	»	—50	1	9	48	52
6.......	*b*	»	—75	30	5	61	39
7.......	*b*	»	—75	360	50	58	42
8.......	*b*	»	—75	1440	69	61	39
9.......	*b*	{ méthylal + DMSO }	5	5	55	64	36
10.......	*b*	»	—75	360	36	63	37

a : technique en un temps, selon Reformatsky;
b : technique en deux temps.

L'examen des essais 2 à 8, où la proportion de l'isomère thréo diminue régulièrement avec la température, pourrait faire croire que les préparations 2 ou 3 ne donnent qu'une image thermodynamique du phénomène; plus on refroidit, plus on se rapprocherait du résultat cinétique. En réalité, il n'en est rien, comme le montre l'expérience suivante : un alcoolate (25 % érythro et 75 % thréo) est préparé suivant les conditions 2; du DMSO est alors ajouté afin que le milieu soit placé dans les conditions 9; après hydrolyse, l'hydroxyester isolé est un mélange de 25 % de forme érythro et de 75 % de forme thréo. Il semble donc que, au niveau alcoolate, la configuration des carbones asymétriques soit stable. Ceci est évidemment en opposition avec la notion de réversibilité dans la réaction de Reformatsky. Il y a là une difficulté que des recherches ultérieures permettront sans doute de lever.

Quoiqu'il en soit, ces quelques résultats montrent qu'une théorie sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky ne peut négliger les facteurs température et solvant.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

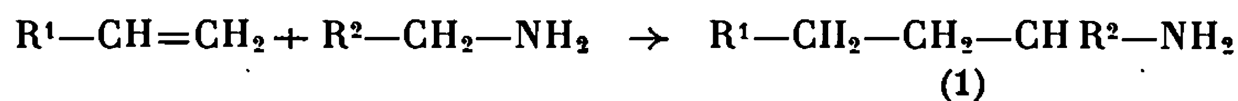
(1) J. CANCEILL, J. J. BASSELIER et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1024.
(2) M. GAUDEMAR et J. CURÉ, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 213.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'amination des alcènes-1 à longues chaînes.* Note (*) de MM. **Byouk Blouri**, **Germain Lanchec** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Henri Normant.

Par addition radicalaire de la méthylamine aux alcènes-1 de 4 à 11 carbones, on a obtenu des amines primaires à chaînes normales ayant un carbone de plus que l'oléfine de départ. Quelle que soit l'amine utilisée, on obtient toujours un mélange de bases azotées. Le rendement de l'amination croît avec le taux du peroxyde.

Urry et Juveland ([1]) ont étudié l'addition des amines à longues chaînes aux α-oléfines et à l'alcool allylique en présence de peroxydes organiques : ils ont annoncé que c'est le carbone portant l'azote, qui se fixe sur le carbone terminal de la double liaison.



$$R^1—CH=CH_2 + R^2—CH_2—NH_2 \rightarrow \underset{(1)}{R^1—CH_2—CH_2—CHR^2—NH_2}$$

Dans le cadre de notre étude de la substitution en bout de chaîne hydrocarbonée, nous avons examiné l'addition d'amines légères, de l'éthylamine et surtout de la méthylamine, aux alcènes-1 de 4 à 11 carbones. Avec la méthylamine, nous sommes effectivement parvenus à obtenir ainsi des amines primaires normales ayant un carbone de plus que l'oléfine de départ (1, pour $R^2 = H$).

L'amine légère et l'alcène-1 (rapport molaire 10/1) sont chauffés dans un autoclave à 135° pendant 7 h, avec une petite quantité de peroxyde tertiobutylique (rapport molaire *alcène-1/peroxyde* = 8/1). Après récupération de la méthylamine en excès, les autres bases organiques sont extraites par une solution diluée d'acide chlorhydrique et libérées au moyen de potasse. Des amines primaires constituent la première fraction de la distillation fractionnée de ces bases.

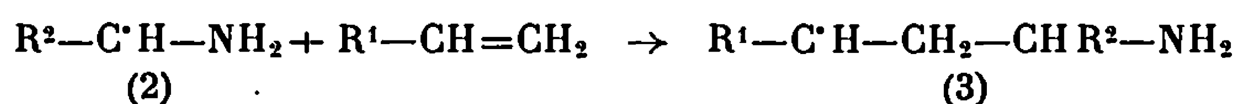
Leur analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne semi-capillaire de diamètre 0,5 mm et de longueur 20 m, préparée au laboratoire et ayant comme phase stationnaire du polypropylène-glycol 1500. Pour empêcher une rétention trop prolongée des amines dans cette phase, la colonne a été préalablement traitée par une solution de potasse dans le *n*-butanol. L'identification des différents pics chromatographiques a été réalisée par étalonnage interne, au moyen de produits purs du commerce (*n*-pentylamine, *n*-hexylamine, *n*-heptylamine, *n*-octylamine, *n*-dodécylamine, amino-2 octane) et d'amino-2 hexane que nous avons préparé par action d'ammoniac sur le bromo-2 hexane.

Nature et taux des bases azotées dans les produits de réaction des alcènes-1 avec des amines de faibles masses moléculaires.

		Composition des fractions basiques légères (%).		
Alcène-1.	Amine.	Amines primaires prévues.		Bases non identifiées.
Butène-1......	Méthylamine	*n*-pentylamine	65	35
	Éthylamine	Amino-2 hexane	90	10
Pentène-1......	Méthylamine	*n*-hexylamine	69	31
Hexène-1......	Méthylamine	*n*-heptylamine	68	32
	Éthylamine	Amino-2 octane	88	12
Heptène-1.....	Méthylamine	*n*-octylamine	72	28
Octène-1......	*n*-butylamine	Amino-4 dodécane	90	10
Undécène-1....	Méthylamine	*n*-dodécylamine	65	35

Les résultats sont indiqués sur le tableau. On constate que l'addition de l'éthylamine s'effectue, à environ 10 % près, comme Urry et Juveland l'avaient indiquée. Avec la méthylamine, le rendement en amine dont le groupe fonctionnel est fixé en bout de chaîne hydrocarbonée, est nettement moins élevé (65 à 72 %), mais suffisant pour permettre d'envisager une méthode de préparation basée sur la mise au point du mode de formation mis ici en évidence.

Le mécanisme proposé par Urry et Juveland pour cette réaction radicalaire peut être schématisé comme suit : le radical tertiobutoxyle arrache un proton au carbone portant la fonction amine; le radical (2) qui en résulte se fixe de préférence sur le carbone éthylénique terminal, pour donner un radical secondaire ([3]) :



$$\underset{(2)}{R^2{-}C^{\cdot}H{-}NH_2} + R^1{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \underset{(3)}{R^1{-}C^{\cdot}H{-}CH_2{-}CHR^2{-}NH_2}$$

Le radical (3) attaque une autre molécule d'amine et la chaîne de réactions se prolonge.

Cette hypothèse a été confirmée récemment par les travaux de Pfau et Dulou ([2]) sur l'addition photochimique d'amines aux esters non saturés en α, β. Elle rend bien compte de nos observations : l'arrachement d'un atome d'hydrogène au groupement méthyle de la méthylamine pour donner un radical primaire exige plus d'énergie que la formation des radicaux secondaires $R^2{-}C^{\cdot}H{-}NH_2$ fournis par les bases homologues; cela favorise dans le premier cas l'attaque, par le peroxyde, d'un proton fixé sur l'azote, attaque aboutissant à des amines secondaires. Par ailleurs, on conçoit aisément que le radical $C^{\cdot}H_2{-}NH_2$, moins encombré que ses homologues $R^2{-}C^{\cdot}H{-}NH_2$, se fixe moins sélectivement sur le carbone terminal de l'oléfine, fournissant ainsi des taux d'amines à chaîne ramifiée plus élevés qu'on pouvait les espérer. La nature des produits secondaires mis en évidence par les chromatogrammes est en cours de vérification.

Il faut noter que le rendement d'amination des alcènes-1 à longue chaîne est faible, mais croît en fonction du taux de peroxyde. Avec les oléfines légères, il est très difficile de faire un bilan exact, mais avec une oléfine lourde, l'undécène-1, le rendement de la réaction, calculé à partir de la quantité d'oléfine récupérée, passe de 5 à 10 et 17 % lorsque le rapport molaire *oléfine/peroxyde* varie de 16/1 à 8/1 et 4/1.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) W. H. URRY et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3322.

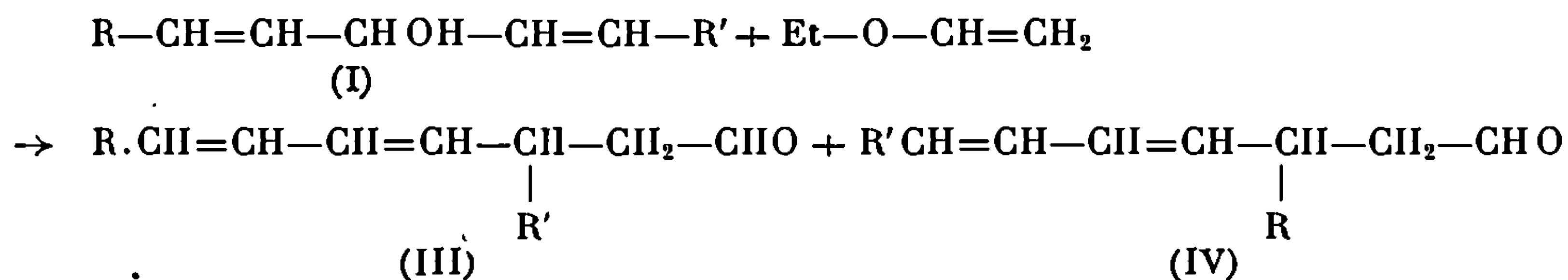
(2) M. PFAU et R. DULOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3336.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, 2, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants dans les transpositions de Cope-Claisen d'éthers vinyliques, β, β'-biéthyléniques.* Note (*) de MM. **Pierre Cresson** et **Serge Bancel**, présentée par M. Henri Normant.

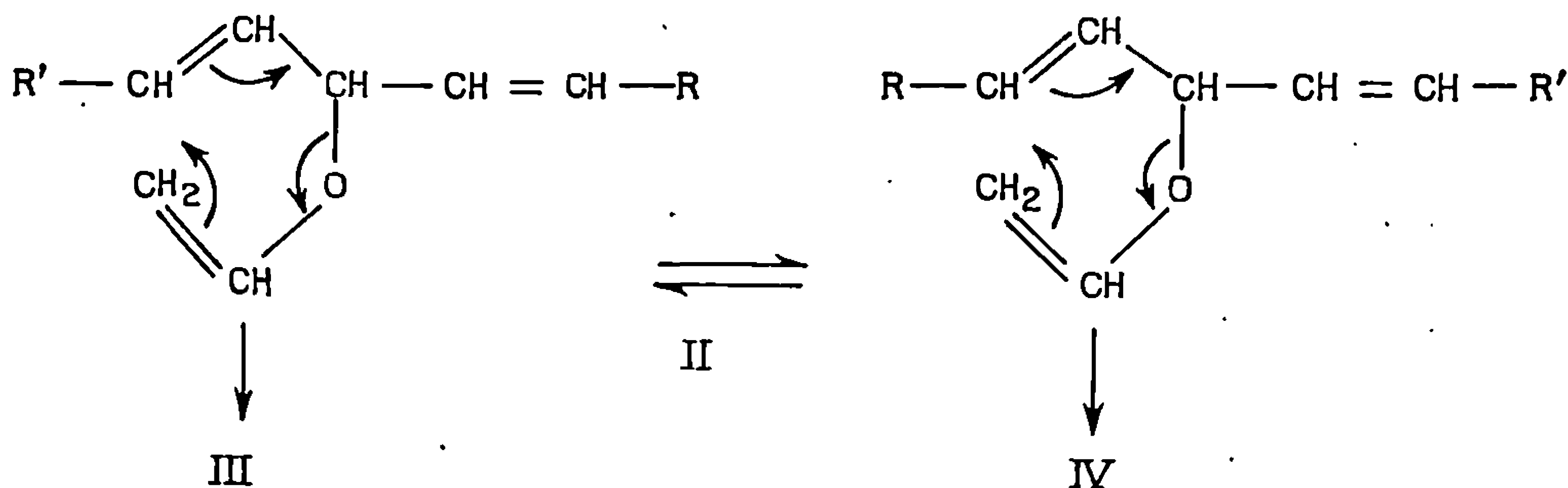
On étudie principalement l'influence de la stéréochimie *cis* ou *trans* d'un méthyle sur l'attaque d'une double liaison par un groupe vinyloxy.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions étudié systématiquement l'action de l'éthoxyéthène, suivant ([2]), sur les alcools biéthyléniques (I), conduisant aux diénals (III) et (IV).



Nous voulons préciser ici l'influence de la stéréochimie de R ou R' dans l'attaque du groupe vinyloxy sur les doubles liaisons.

On sait en effet que l'éthoxyéthène donne avec (I) les éthers (II), non isolés, qui peuvent conduire, soit à (III) soit, à (IV), soit au mélange des deux, suivant que la transposition de Cope-Claisen affecte l'une ou l'autre des liaisons doubles.



Nous avons étudié les alcools (I) avec les substituants :

(*a*) $R = CH_3$ *trans*, $R' = H$;
(*b*) $R = CH_3$ *cis*, $R' = H$;
(*c*) $R = CH_3$ *cis*, $R' = CH_3$ *trans* ;
(*d*) $R = CH_3$ *cis* $= R'$;
(*e*) $R = CH_3$ *trans* $= R'$.

Dans les diénals (III) ou (IV), la stéréochimie de la double liaison en $\gamma.\delta$, résultant de la transposition, est essentiellement *trans* [([1]), ([3]), ([4])]. Nous avons également observé, dans le cas des alcools symétriques (I *d*) et (I *e*), l'obtention d'un produit possédant la même configuration en γ.

Les rendements en produit transformé sont en moyenne de 65 %. Nous avons opéré dans les mêmes conditions [(1), (4)] pour tous les alcools (I), et le mode opératoire choisi peut ne pas correspondre au rendement maximal.

Les alcools (I) ont été synthétisés par les méthodes classiques, leur stéréochimie contrôlée par spectrographie R. M. N. et infrarouge.

Nous exprimons ci-dessous les constantes physiques des produits obtenus, ainsi que le pourcentage des diénals (III) et (IV) en fonction de la stéréochimie des substituants de départ.

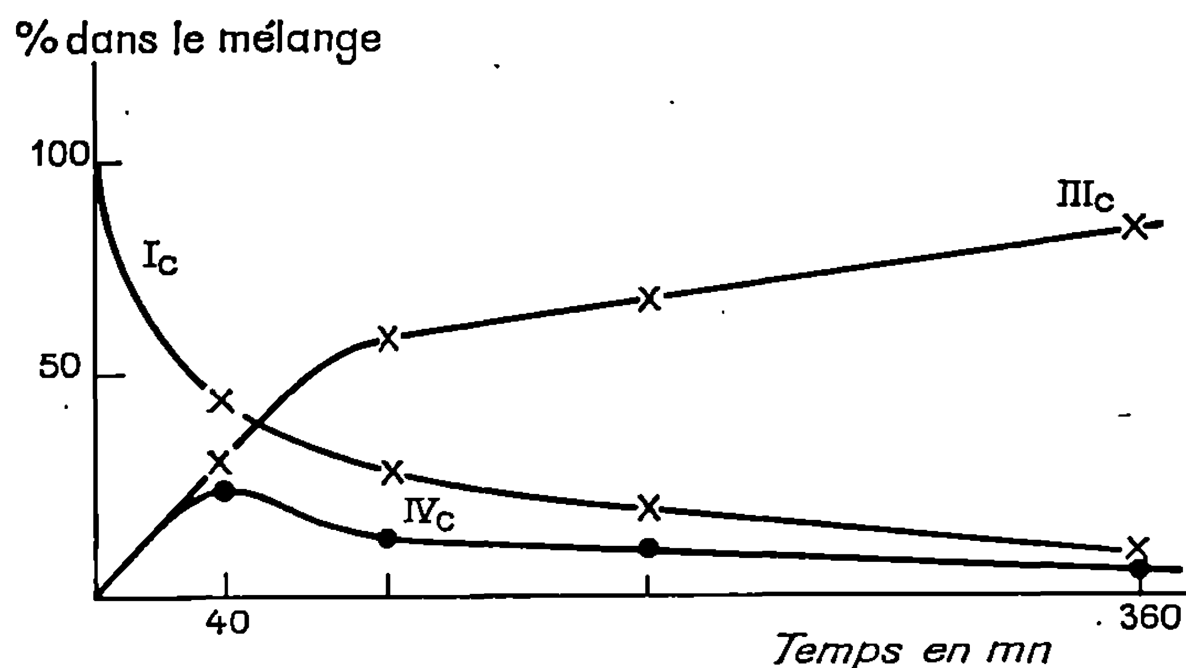


Fig. 1.

Les structures ont été établies d'après les spectres R. M. N. (« Varian A 60 », T. M. S. réf. int.) ultraviolet, infrarouge, les résultats de la microanalyse et de la chromatographie en phase gazeuse.

TABLEAU I.

			Diénal (s).					
Alcool (I).	R.	R'.	É.	n_D.	λ (EtOH) (mμ).	ε.	(III) (%).	(IV) (%).
(*a*).....	CH_3 *trans*	H	$65/_{12}$	$^{22}1,4843$	228	21 000	66	33 (1)
(*b*).....	CH_3 *cis*	H	$36/_{0,3}$	$^{27}1,4853$	233	20 200	95	5 (2)
(*c*).....	CH_3 *cis*	CH_3 *trans*	$35/_{0,3}$	$^{22}1,4838$	231	21 000	78	22 (4)
(*d*).....	CH_3 *cis*	CH_3 *cis*	$85/_{16}$	$^{12}1,4840$	233	21 400	100	– (3) (4)
(*e*).....	CH_3 *trans*	CH_3 *trans*	$78/_{11}$	$^{21}1,4810$	229	21 500	100	– (3) (4)

1° Les pourcentages de (III) et (IV) ont été déterminés par l'intégration des spectres R. M. N., à la précision de la méthode.

2° L'aldéhyde (IV *b*) présente un méthyle en 3, dont le doublet est centré à $1,03.10^{-6}$.

3° Les aldéhydes (III *d*) et (III *e*) ont servi de références pour le mélange [(III *c*) + (IV *c*)]. On voit en effet que (III *d*) est identique à (III *c*), et (III *e*) à (IV *c*).

(III *d*) présente un méthyle, relié au C asymétrique, sous la forme d'un doublet (J = 6,5 Hz) centré à $1,05.10^{-6}$.

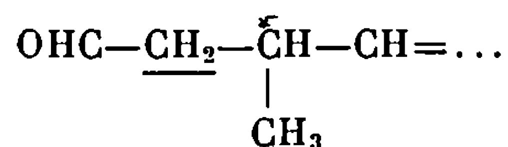
(III *e*) a le même doublet (J = 6,4 Hz) centré à $1{,}03.10^{-6}$. Les protons aldéhydiques sortent dans le même ordre; (III *d*) présente un triplet centré à $9{,}66.10^{-6}$ contre 9,63 pour le triplet de (III *e*).

L'obtention de (III *d*) et (III *e*), à partir des alcools (I *d*) et (I *e*), prouve la non-isomérisation des produits formés, dans les conditions de la réaction et confirme les résultats « cinétiques » de (I *c*).

4° Les bandes de déformation C—H du diène-4.6-*trans*, *cis* se trouvent à 720 et 850 cm^{-1} (*cis*), 948 et 988 cm^{-1} (*trans*).

Le diène-4.6-*trans*, *trans* présente une bande de déformation C—H (*trans-trans*) à 990 cm^{-1}.

A part (IV *a*) et (IV *b*), tous ces aldéhydes présentent l'enchaînement commun :



Les deux protons du méthylène ne sont pas équivalents et les spectres R. M. N. sont caractéristiques.

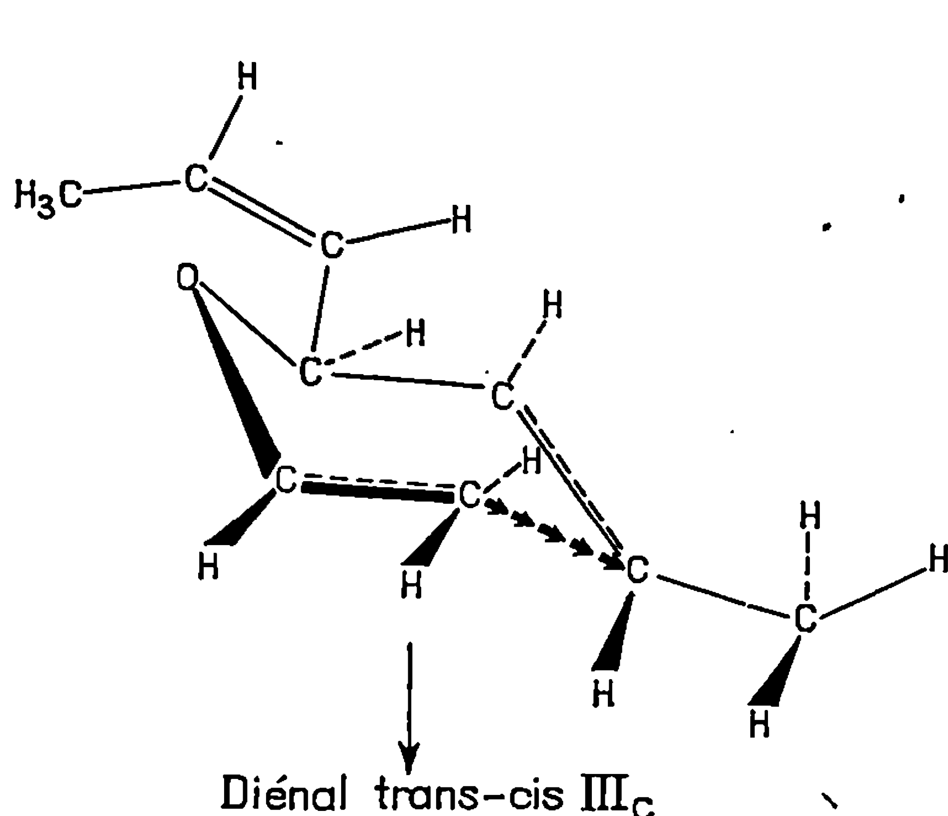
Ces résultats montrent donc une attaque presque sélective, par le groupe vinyloxy de (II), d'une double liaison non substituée par rapport à une liaison portant un CH_3 *cis*. La différence est moins marquée [alcool (I *c*)] mais toujours nette, quand l'éther (II) doit choisir entre un CH_3 *cis* ou un CH_3 *trans*.

L'examen des éthers (II), sur les modèles Dreiding, montre bien, pour la forme « chaise » communément admise dans l'état de transition [3], l'approche plus facile d'une liaison portant un méthyle en *trans*.

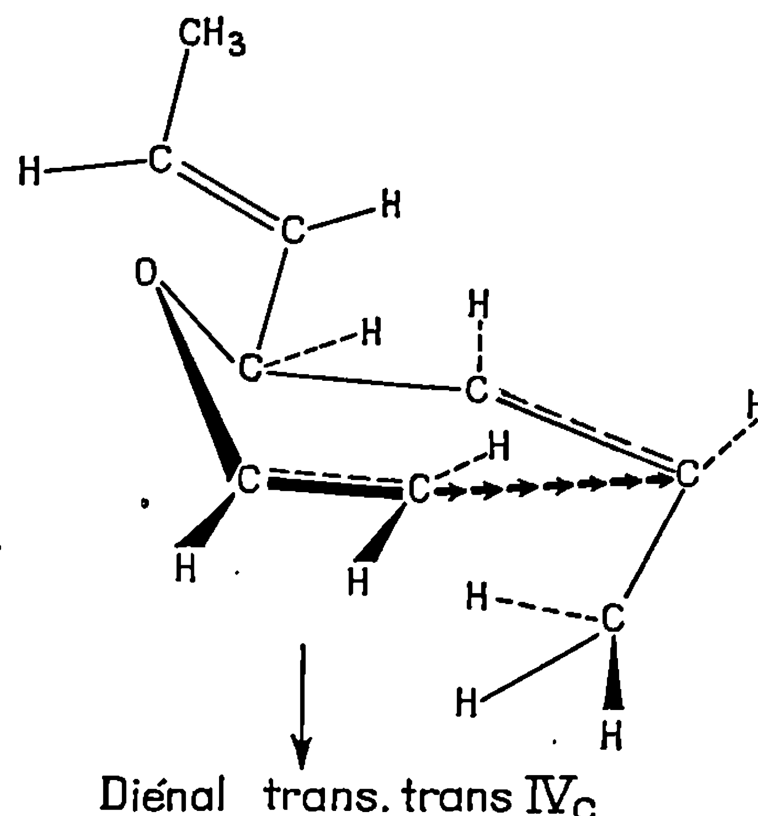
Le méthyle en *cis* déformerait la « chaise » précédente en éloignant les deux carbones sp_2 qui doivent former la nouvelle liaison.

Éther (II *c*).

Attaque *trans* (environ 80 %).



Attaque *cis* (environ 20 %).



Un essai de cinétique de la réaction de vinylation, effectué sur l'alcool (I *c*), en 6 h, montre que la concentration du diénal (IV *c*), presque identique au début (après 40 mn) à celle de (III *c*), diminue ensuite rapidement (*fig.* 1).

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) P. Cresson et L. Lacour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1157.

(2) S. F. Reed, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1663.

(3) S. J. Rhoads dans P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, I, Interscience, New York, 1963, p. 681.

(4) P. Cresson et M. Atlani, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1433.

*(Laboratoire de Synthèse organique
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction du chrome avec l'oxygène aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean Païdassi, Lucien Cadiou** et Mme **Laure Berry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation du chrome dans l'oxygène sous la pression atmosphérique a été étudiée entre 800 et 1400°C et son mécanisme précisé. Le processus d'oxydation peut être caractérisé, dans les intervalles 800-1000 et 1000-1400°C, par deux énergies d'activation respectivement égales à 29,2 et 58,5 cal/mole.

La réaction du chrome avec l'oxygène a suscité de nombreuses recherches [1], parmi lesquelles il faut citer tout particulièrement celles de Hatfield [2], Gulbransen et Andrew [3], Arkharov et coll. [4], Phalnikar, Evans et Baldwin Jr [5], Caplan, Harvey et Cohen [6], ainsi que Hagel [7].

Cependant, le fait que des divergences appréciables subsistent entre les résultats obtenus par ces différents auteurs nous a incités à consacrer à cette réaction une étude systématique dans un intervalle de températures plus étendu (800-1400°C) et en mettant en œuvre un métal particulièrement pur.

Les échantillons de chrome ($Cr > 99,95$ %), sous forme de plaquettes de 0,5 à 2 mm d'épaisseur, étaient polis sous eau jusqu'au papier carborundum 600 puis à l'alumine 1 h, lavés très soigneusement au toluène, à l'acétone et à l'alcool, et enfin recuits sous vide poussé ($< 10^{-6}$ torr) pendant 20 h à 900°C. Leur oxydation était effectuée dans une thermobalance « Ugine-Eyraud » du type B 60, équipée d'un four haute température (1600°C), à enregistrement électronique, et sensible au 1/10 de milligramme; après avoir été soigneusement desséché ($H_2O < 10.10^{-6}$ en volume), l'oxygène utilisé (renfermant comme impuretés principales 0,7 % d'argon, 0,1 % d'azote) y circulait avec un débit constant de 6 l/h.

L'analyse aux rayons X a permis d'établir que la pellicule d'oxydation était, quelle que soit la température de réaction, constituée presque exclusivement de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 à structure hexagonale du type corindon, de paramètre $a = 4,95$ Å et $c = 13,58$ Å. Elle a permis de mettre en évidence également une autre phase en faible proportion, correspondant vraisemblablement à une surstructure du sesquioxyde précédent.

Le diagramme de la figure 1 récapitule, à titre d'exemple, les résultats cinétiques obtenus entre 1200 et 1400°C. Si l'on fait abstraction d'une période initiale retardée, la cinétique d'oxydation obéit, dans des conditions isothermes, dans tout l'intervalle de température exploré, à la loi parabolique à constante additive : $(\Delta m)^2 = K_{O_2} + K'_{O_2}$, formule dans

laquelle $\Delta m(\text{mg.cm}^{-2})$ est l'augmentation de poids rapportée à la surface initiale de l'échantillon, t le temps, K_0, la constante d'oxydation et K'_0, une autre constante positive.

Ces résultats gravimétriques bruts doivent cependant être corrigés, car il faut tenir compte du fait que l'oxyde Cr_2O_3 subit, en atmosphère oxydante, comme c'est le cas de nos expériences, une « sublimation » d'autant plus intense que la température est plus élevée. Nous admettrons,

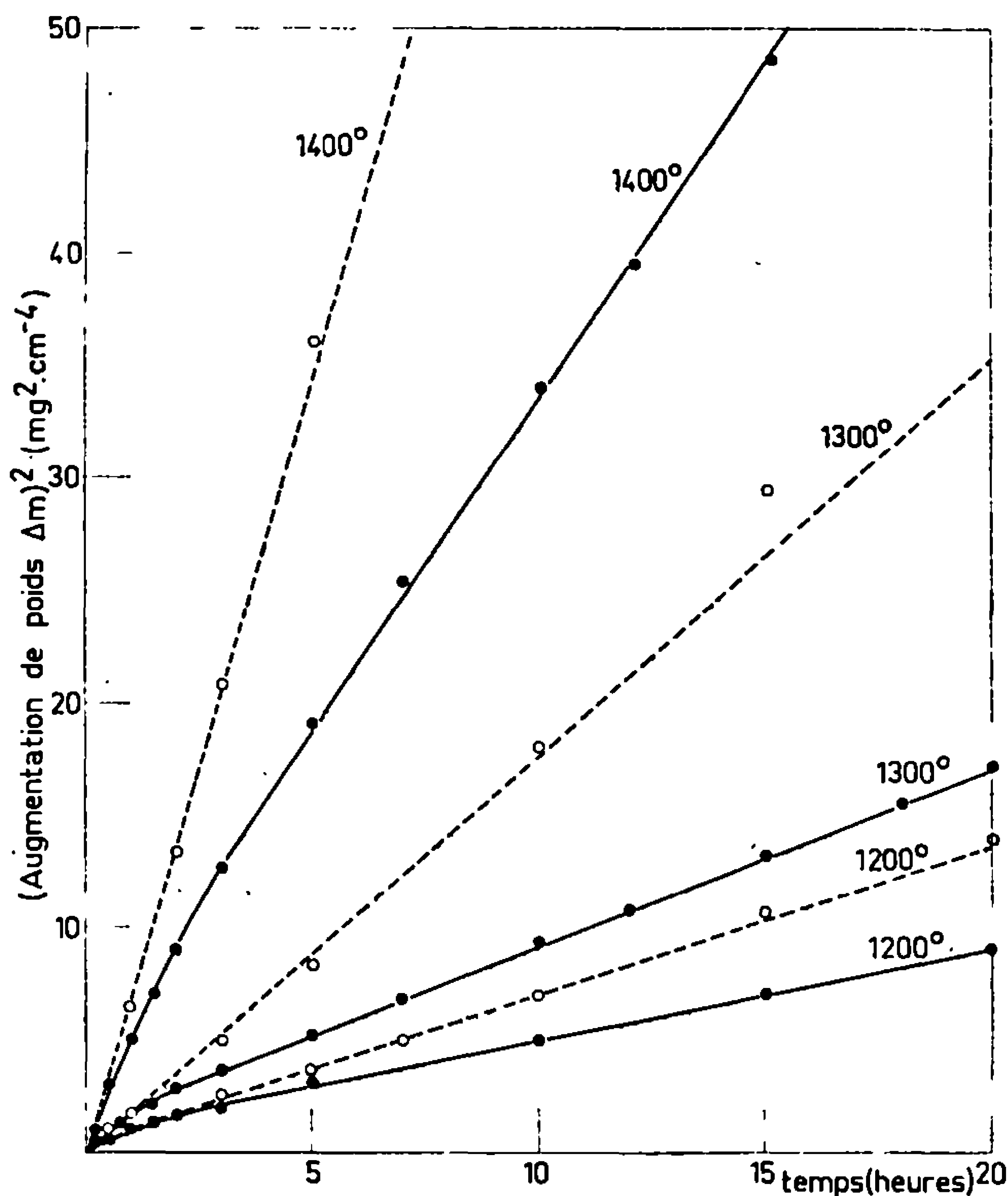


Fig. 1.

avec Caplan et Cohen ([6]) et Hagel ([7]), que la réaction suivante a lieu dans ces conditions : Cr_2O_3 (sol.) + 3/2 $O_2 \rightleftharpoons 2\, CrO_3$ (gaz), le trioxyde de chrome ainsi produit se dissociant dans les parties froides du tube laboratoire avec dépôt de cristaux de Cr_2O_3 qu'on peut observer effectivement si la température de réaction est suffisante.

La perte de poids $\Delta m'$ que subit l'oxyde Cr_2O_3, quand il est ainsi chauffé sous une pression de 70 torr d'oxygène, est traduite d'après Hagel ([7]) par l'équation $\Delta m' = -K_S t$, la constante linéaire K_S étant donnée de plus par l'expression $K_S\,(\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}) = 0{,}214 \exp\,(-48\,800/RT)$. En admettant qu'elle est sensiblement la même pour la pression d'oxygène de 760 torr qui est celle de nos expériences, nous avons calculé les augmentations de poids Δm_c qui auraient été mesurées au cours de l'oxydation

du chrome si aucune « sublimation » de l'oxyde Cr_2O_3 n'avait eu lieu (en première approximation : $\Delta m_c = \Delta m + \Delta m'$), puis utilisé celles-ci pour tracer en pointillés sur la figure 1 les courbes cinétiques corrigées.

Sur la figure 2, nous avons représenté la variation du logarithme de la constante d'oxydation brute K_{O_2} (signes ●) et corrigée $K_{O_{2c}}$ (signes o), en fonction de l'inverse de la température absolue. On y constate que, dans les intervalles 800-1000°C et 1000-1400°C, le phénomène brut d'oxydation peut être caractérisé par deux énergies d'activation trouvées respec-

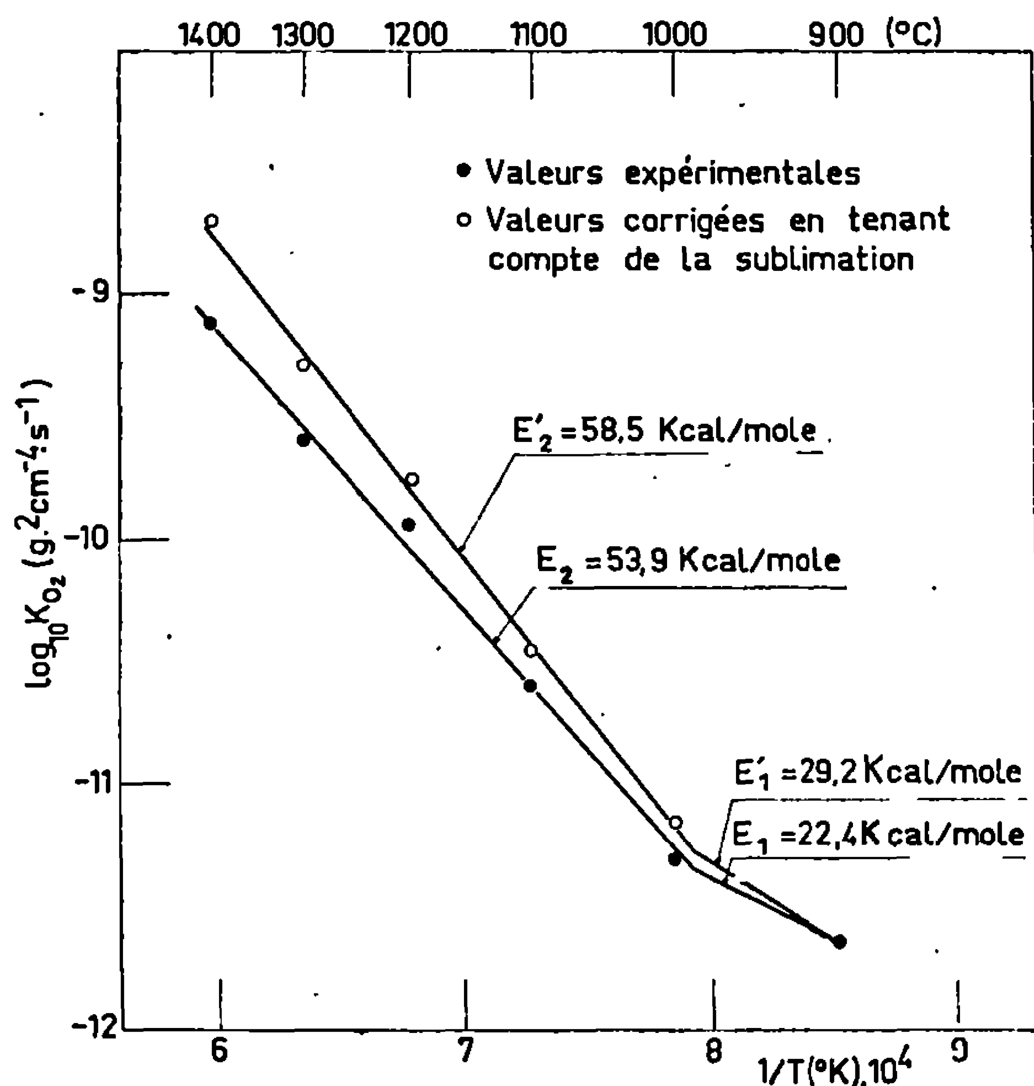


Fig. 2.

tivement égales à 22,4 et 53,9 kcal/mole, alors que si l'on considère les constantes corrigées $K_{O_{2c}}$ les énergies d'activation correspondantes sont de 29,2 et 58,5 kcal/mole.

Puisque l'oxydation isotherme du chrome obéit à une loi parabolique et que la pellicule est constituée exclusivement de Cr_2O_3 il en résulte que celle-ci est protectrice, l'étape limitante étant la diffusion des ions dans cet oxyde. Il reste cependant à préciser la nature de l'ion (Cr^{3+} ou O^{2-}) qui y diffuse de façon prédominante. Or d'après les travaux de Hagel et Seybolt [10], Hagel [11], Kassner, Walters et Grace [12], les défauts ponctuels du sesquioxyde de chrome sont constitués exclusivement de lacunes cationiques $Cr_{\square}'''$ et de trous positifs $\oplus$, ces derniers apparaissant dans le réseau pour rétablir l'équilibre des charges électriques à raison de trois par lacune de chrome.

Ce modèle de défauts, qui est traduit par l'équation symbolique : $3/2\ O_2 \rightleftharpoons 2\ Cr_{\square}''' + 6 \oplus + Cr_2O_3$, conformément à laquelle, au cours de l'oxydation, les ions Cr^{3+} et les électrons diffuseraient dans la couche de sesquioxyde à l'exclusion des ions O^{2-} (les ions Cr^{3+} se combinant à la surface de la pellicule avec l'oxygène chimisorbé), est compatible avec une bonne approximation avec le fait que, dans l'intervalle 1100-1450°C, l'oxygène diffuse 10^3 à 10^4 moins vite que le cation dans Cr_2O_3 [11]. De plus, d'après les résultats les plus sûrs [10], dans l'intervalle 1045-1550°C, la diffusion des ions Cr^{3+} dans Cr_2O_3 pur est une diffusion en volume caractérisée par une énergie d'activation de 61 ± 5 kcal/mole; tandis qu'entre 900 et 1100°C, suivant Ignatov et coll. [13], cette diffusion est caractérisée par une énergie d'activation de 22,0 kcal/mole, valeur plus faible alors liée surtout, d'après Hagel [11], à une diffusion intergranulaire ou peut-être extrinsèque.

Le fait que ces valeurs, aux erreurs d'expériences près, sont identiques, dans leurs domaines de température respectifs, à celles des énergies d'activation traduisant la cinétique du processus d'oxydation, confirme le mécanisme général de la réaction que nous venons de proposer et suggère que la diffusion des ions Cr^{3+} dans la pellicule doit être surtout volumique dans l'intervalle 1100-1400°C et surtout intergranulaire (ou peut-être extrinsèque) entre 900 et 1100°C.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) J. Oudar et J. Païdassi, Monographie sur l'oxydation du chrome, dans *L'oxydation des Métaux*, publié sous la direction de J. Bénard, t. II, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1964, p. 271-282.

(2) W. H. Hatfield, *J. Iron Steel Inst.*, 115, 1927, p. 483.

(3) E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 402 et 104, 1957, p. 334.

(4) V. I. Arkharov, V. N. Konev, I. Sh. Trakhtemberg et S. V. Shumilova, *Fiz. Metal. Metallov*, 5, 1957, p. 191.

(5) C. A. Phalnikar, E. B. Evans et W. M. Baldwin Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 429.

(6) D. Caplan, A. Harvey et M. Cohen, *Corrosion Science*, 3, 1963, p. 161.

(7) W. C. Hagel, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 56, 1953, p. 583.

(8) R. F. Tylecote, *J. Iron Steel Inst.*, octobre 1960, p. 185.

(9) D. Caplan et M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 438.

(10) W. C. Hagel et A. U. Seybolt, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 1146.

(11) W. C. Hagel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 70.

(12) T. F. Kassner, L. C. Walters et R. E. Grace, dans *Thermodynamics*, II, p. 357, International Atomic Energy Agency, Vienne, 1966.

(13) D. V. Ignatov, I. N. Belakurova et I. N. Belyanin, *Trudy Vses. Nauch Tekhn. Konf. Po Primeneniyu Radioaktivn. i Stabil'n Izotopov i Izluchenii v Nar. Khoz. i Nauke*, Met. i Metalloved, Moscou, avril 1957, p. 326 (Publ. 1958).

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surfusion des alliages plomb-bismuth.* Note (*)
de MM. ÉMILE RINCK, JEAN-CLAUDE DELABROUILLE et CHRISTIAN LAHANIER, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par analyse thermique de la surfusion d'une centaine d'alliages du système plomb-bismuth révèle une nette différence de la tendance à surfondre de part et d'autre de la composition eutectique. Pour des compositions voisines de l'eutectique, on constate, du côté du plomb, l'existence d'une double surfusion correspondant à la cristallisation des phases ε et Bi. La surfusion du plomb pur massif peut atteindre 46°C; en présence d'oxyde elle tombe à 5°C. Le bismuth pur massif surfond de quelques degrés; faiblement oxydé, sa surfusion augmente jusqu'à 30°C; additionné de quelques parties pour-cent de plomb, sa surfusion peut atteindre 73°C.

L'étude de la surfusion des métaux ne date que d'une trentaine d'années et celle de la surfusion des alliages est encore plus récente. La difficulté essentielle provient du manque d'observation directe des germes de cristallisation en raison de l'opacité des métaux. Les paramètres dont dépend la surfusion sont extrêmement nombreux : surchauffe au-dessus du point de fusion, masse de l'échantillon, temps de maintien à l'état liquide, présence d'oxyde, pureté, nature du récipient, atmosphère gazeuse, vibrations mécaniques. En outre, même si l'on sépare soigneusement les variables, on constate que les surfusions mesurées dans des conditions physico-chimiques identiques sont souvent très dispersées, ce qui oblige à effectuer un grand nombre de mesures dont on tire une valeur moyenne et un écart-type qui caractérise chaque série (1).

Les alliages sont fabriqués par pesée des deux métaux à la balance analytique. Les échantillons de quelques grammes sont préparés en coulant sous vide l'alliage liquide, à travers des capillaires qui retiennent l'oxyde, dans une ampoule de verre pyrex de forme appropriée pour recevoir la soudure d'un thermocouple qui plonge ainsi au centre de l'échantillon sans contact direct avec lui. L'ampoule est scellée sous vide et l'alliage est soumis à des cycles de fusion-solidification dans un four électrique. La force électromotrice du thermocouple est enregistrée sur un potentiomètre qui assure également la programmation thermique du four. A chaque cycle thermique, la surfusion est mesurée avec une précision de ± 1°C.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES. — *Surfusion des métaux purs.* — La surfusion moyenne du plomb de pureté 4 N ou 5 N coulé une seule fois est voisine de 5°C, alors qu'elle est de 30°C pour le bismuth de pureté analogue. Au cours d'une centaine de cycles thermiques, le métal dépose sur la paroi de verre son oxyde résiduaire. Si l'on coule alors le métal ainsi désoxydé dans une autre ampoule, sa surfusion moyenne passe à 25°C avec des

valeurs maximales de 46°C pour le plomb et à 2-3°C pour le bismuth. Les surfusions du plomb sont, en outre, plus dispersées. La germination est donc favorisée par la présence d'oxyde pour le plomb et défavorisée dans le cas du bismuth. La réoxydation du métal redonne en effet les valeurs de 5°C pour le plomb, de 30°C pour le bismuth. Sous atmosphère d'hydrogène, la surfusion du plomb augmente d'abord puis retombe à 5°C, ce qui peut s'expliquer par la réduction de l'oxyde résiduaire suivie de la formation d'un hydrure de plomb ([2]) qui catalyse la germination. Une surchauffe entre 6 et 65°C est sans influence sur la surfusion du plomb

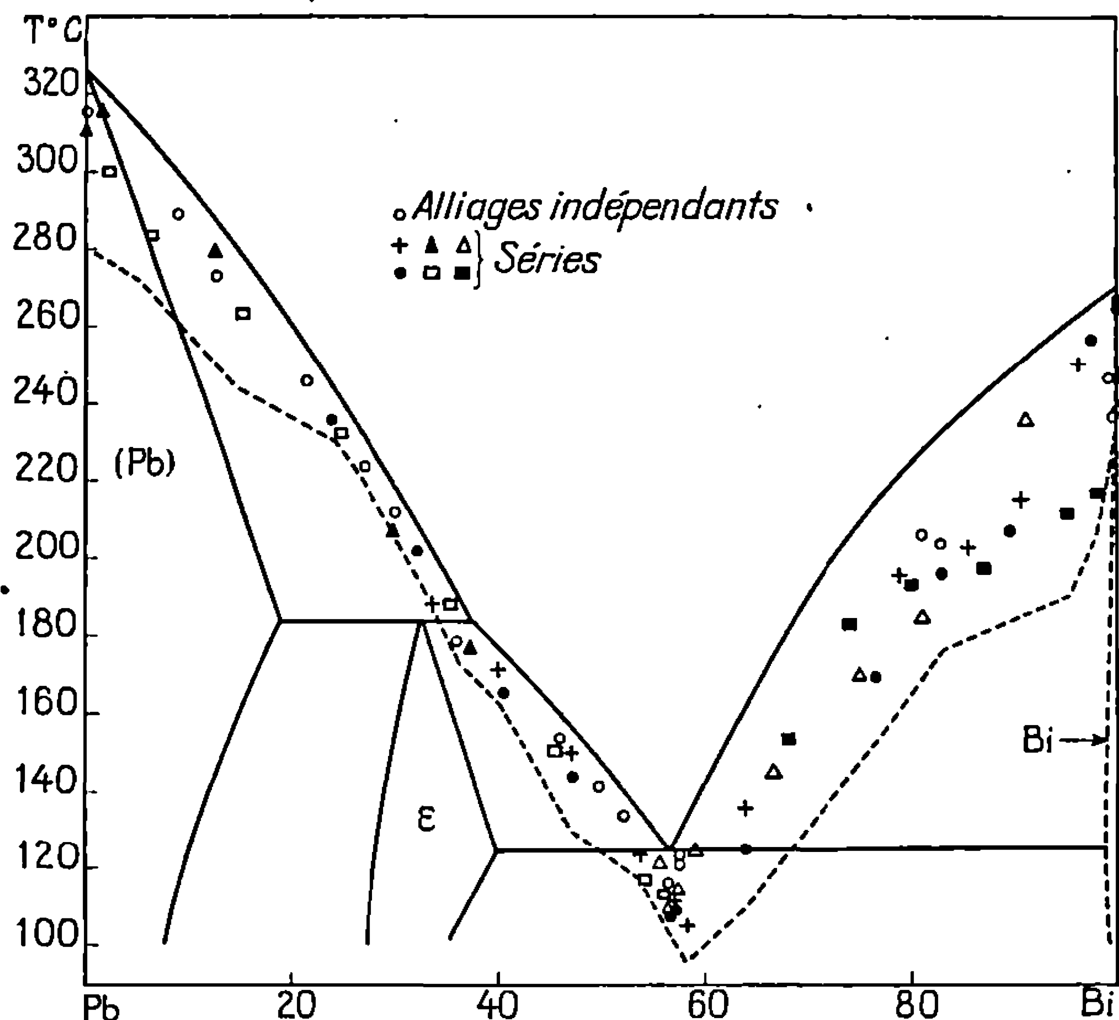


Fig. 1.

complètement désoxydé. Pour les échantillons oxydés, au contraire, la surfusion augmente avec la surchauffe, ce qui confirme des résultats antérieurs ([3]).

Surfusion des alliages plomb-bismuth. — Sur le diagramme d'équilibre ([4]) de la figure 1 sont reportées les surfusions moyennes des alliages ainsi que la courbe des surfusions maximales représentée en pointillé. Nos températures de liquidus confirment celles de Barlow ([5]) à gauche de l'eutectique (alliages riches en plomb) et celles de Oelsen ([6]) à droite de l'eutectique. Nous avons soumis les alliages à un traitement normalisé de désoxydation, suggéré par les résultats obtenus avec les métaux purs. La paroi de verre d'une première ampoule adsorbe l'oxyde résiduaire. Les mesures sont faites dans une seconde ampoule avec une surchauffe et une vitesse de refroidissement maintenues sensiblement constantes. Six séries d'alliages sont préparées par additions successives de l'un des métaux dans l'autre et une série avec des alliages préparés chacun indépendamment (cercles clairs). Chaque point de la figure 1 représente la

moyenne d'environ 100 valeurs de la surfusion. La surface comprise entre le liquidus et la courbe en pointillé représente l'étendue maximale du domaine de métastabilité qui est beaucoup plus important du côté du bismuth. De même, les valeurs des surfusions moyennes sont de l'ordre de 10°C du côté du plomb et 35°C du côté du bismuth. Ceci s'explique par la différence de nature des cristaux qui précipitent (phase Pb ou ε d'un côté et Bi de l'autre). Un fait particulièrement remarquable est l'obtention de surfusions supérieures à 70°C avec un alliage à 5 % de

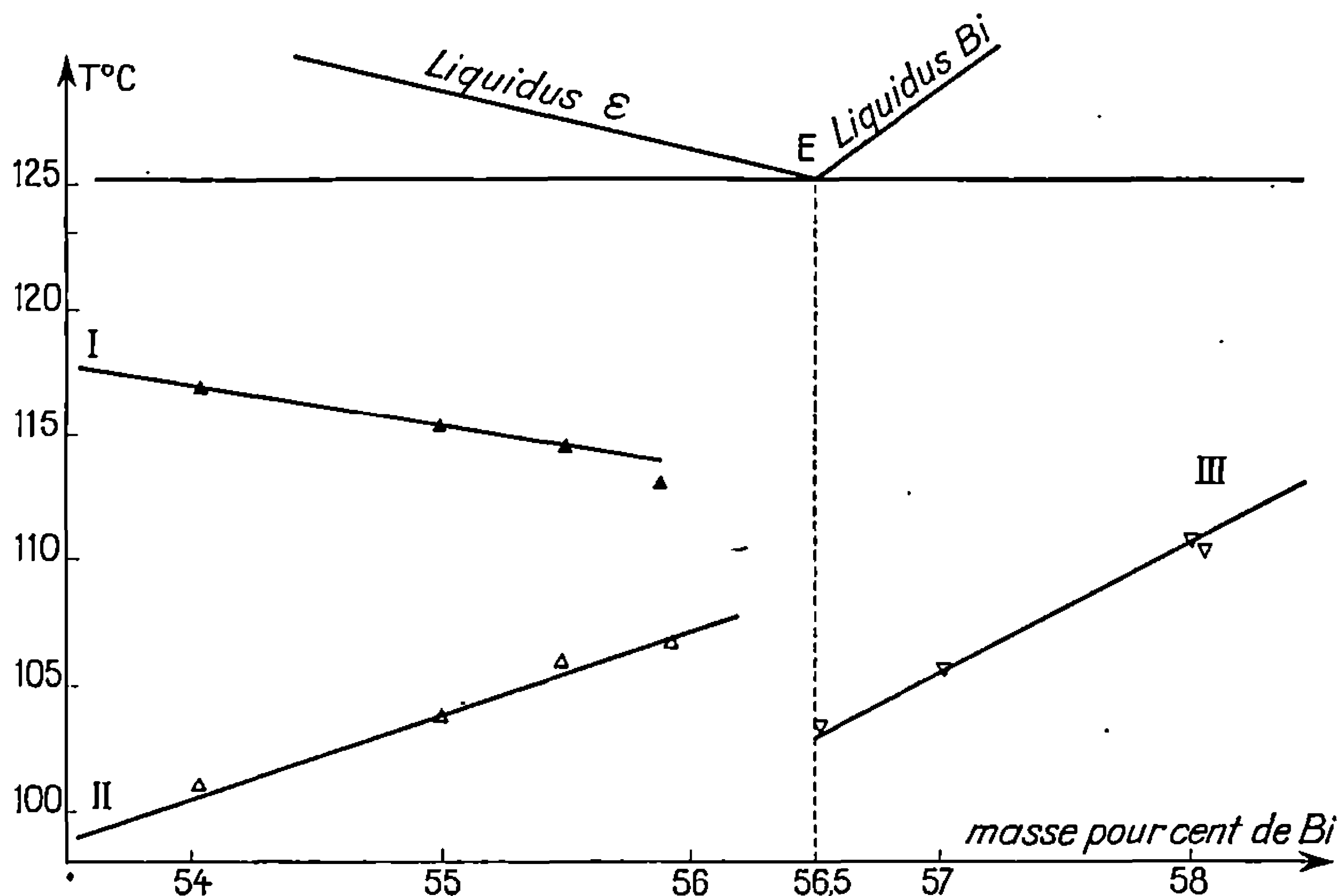


Fig. 2.

plomb, ce qui ne s'observe nulle part ailleurs dans le diagramme, même pour les métaux purs.

Étude des surfusions au voisinage de l'eutectique. — La figure 2 représente les résultats de huit compositions issues d'un alliage à 54 % de bismuth; par addition de petites quantités de bismuth ou de plomb, on passe alternativement de part et d'autre de la composition eutectique en s'en rapprochant. Pour des teneurs inférieures à 56,5 % de bismuth, il y a deux surfusions caractérisées par deux décrochements dans l'enregistrement thermique et représentées par les courbes I et II. A droite de l'eutectique, les surfusions uniques sont représentées par la courbe III. La courbe I est sensiblement parallèle au liquidus de ε, tandis que les courbes II et III semblent parallèles au liquidus du bismuth. On en conclut que la courbe I correspond au début de cristallisation de la phase ε et les courbes II et III au début de cristallisation du bismuth. A droite de l'eutectique, la phase ε précipite immédiatement après l'apparition des cristaux de bismuth, puisqu'on n'observe qu'une seule surfusion. Ceci se conçoit bien car, à droite de l'eutectique, les premiers cristaux qui apparaissent sont constitués de bismuth pratiquement pur, donc le liquide

restant devient fortement sursaturé en plomb et la phase ε précipite. Au contraire, à gauche de l'eutectique, les premiers cristaux ε qui précipitent contiennent déjà plus d'un tiers de bismuth, donc le liquide se sursature moins brutalement en bismuth et peut supporter une surfusion plus importante. On peut rapprocher ces résultats de ceux de Hollomon et Turnbull (7) dans le système Pb-Sn. Ceci montre qu'une phase métallique solide dont le réseau cristallin contient un métal M peut coexister avec un liquide sursaturé en ce même métal sans provoquer sa cristallisation.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) E. Rinck et J.-C. Delabrouille, *Rev. Intern. Hautes Tempér. et Réfract.*, 4, 1967, p. 131.
(2) W. R. Opie et N. J. Grant, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 244.
(3) W. Mannchen et G. Schuster, *Z. Phys. Chem.*, 233, 1966, p. 296.
(4) R. P. Elliott, *Constitution of binary alloys*, first supplement, Mc Graw-Hill, 1965.
(5) W. E. Barlow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 70, 1911, p. 183.
(6) W. Oelsen et R. Bennewitz, *Arch. Eisenhuettenw.*, 29, 1958, p. 663.
(7) J. H. Hollomon et D. Turnbull, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 803.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite.* Note (*)
de MM. **Michel Rose, Claude Naccache** et **Jean Golé**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) des composés d'insertion préparés d'après la méthode mise au point par Stein, Poulenard, Bonnetain et Golé [(1), (2)] a montré que ces composés étaient paramagnétiques. L'origine de ce paramagnétisme a été recherchée. Sa disparition irréversible par chauffage ainsi que le dégagement simultané de tétrahydrofuranne (THF) et d'hydrocarbures naphtaléniques a permis d'attribuer ce paramagnétisme à l'insertion de l'ion-radical naphtalène. Le taux d'insertion de ce dernier a été évalué par mesure du nombre de spins et dosage chromatographique.

Il a été récemment établi que l'action d'une solution de naphtalène métal-alcalin dans le tétrahydrofuranne (THF) sur du graphite naturel conduisait à la formation de composés ternaires graphite-métal alcalin-THF [(3), (4)]. L'étude thermogravimétrique et chromatographique de la pyrolyse de ces composés a montré qu'ils libéraient par chauffage sous vide des quantités importantes de THF accompagnées de naphtalène et d'hydrocarbures naphtaléniques (4). La présence simultanée de ces composés dans le réseau graphitique pouvait laisser supposer l'insertion de complexe métallique en même temps que celle de l'ion solvaté; c'est ce que nous avons voulu vérifier.

Les composés naphtalène-métal ont la structure d'ions-radicaux (5) et présentent en R. P. E. des spectres de relaxation caractéristiques étudiés pour la première fois par Weissman et coll. [(6), (7)]. Le graphite naturel n'est pas paramagnétique et nous avons vérifié sur du graphite potassium $C_{24}K$ selon la méthode d'Hérold (8) que les composés binaires graphite-métal ne le sont pas non plus. La R. P. E. est donc une méthode particulièrement intéressante pour détecter ou non la présence de complexe aromatique dans les composés d'insertion. Ces derniers, soumis à cette étude, se sont avérés paramagnétiques. Leur spectre R. P. E. présente une raie de 1,27 Gs de largeur.

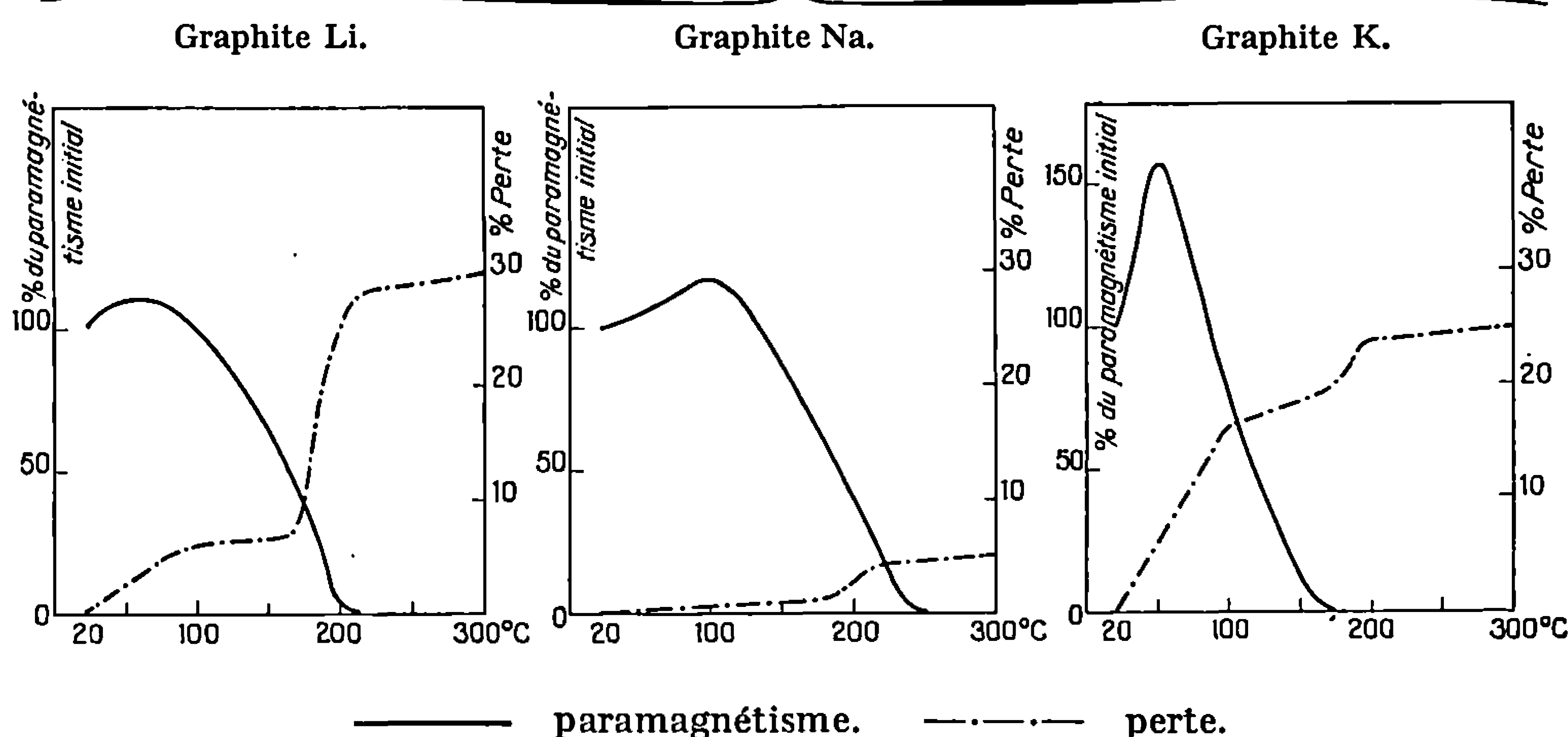
Afin d'identifier avec certitude le complexe organométallique et conclure à son insertion dans ces composés, nous avons essayé d'obtenir à partir de ceux-ci le spectre hyperfin du radical-anion naphtalène. Des spectres partiellement résolus ont été obtenus par l'utilisation de balayage de champ magnétique assez lent (10 Gs en 5 mn). Par contre, la diminution de la quantité totale de produit introduit dans la cavité résonnante, l'utilisation de produit faiblement inséré, l'accumulation électronique des spectres présentant un fort bruit de fond, ne nous ont pas fourni de meilleurs résultats. Il ne nous a pas été non plus possible de mettre en

évidence la structure hyperfine du biphényle-métal dans des composés préparés à partir de ce complexe.

D'autres faits tendent cependant à confirmer l'insertion de naphtalène-métal :

1° Nous avons montré, dans une Note précédente ([4]), que tous les composés graphitiques libéraient sous vide, à partir de 180°C, une quantité importante de THF accompagnée d'hydrocarbures naphtaléniques. Il est à noter que c'est au voisinage de cette température que leur paramagnétisme tend à disparaître irréversiblement (*fig.* 1).

Évolution comparée du paramagnétisme et des pertes de poids fonction de la température.



2° La mesure du facteur *g* pour les différents composés graphitiques donne une valeur voisine de 2 respectivement (2,0028, 2,0028 et 2,0023 pour les composés avec le lithium, sodium et potassium). Ces valeurs sont caractéristiques de la présence d'un radical libre et voisines de celle du radical négatif naphtalène (2,0026).

3° Alors que la sensibilité à l'hydrolyse des composés organométalliques est très grande, nous avons constaté que le paramagnétisme des composés graphitiques n'était que peu affecté par la présence de vapeur d'eau. Ce fait indique que le complexe paramagnétique n'est pas simplement adsorbé à la surface du graphite, mais emprisonné entre ses plans. Tout ceci est en accord avec la difficulté de l'extraction des hydrocarbures aromatiques (180°C, 0,5 torr) et explique qu'il soit impossible d'obtenir le spectre hyperfin de l'ion-radical naphtalène, du fait du manque de mouvement de cette molécule entre les plans graphitiques.

4° Le taux d'insertion de ce complexe peut être évalué par la mesure du nombre de spins par gramme de chaque composé. Cette mesure peut être comparée à une autre détermination faite à l'aide d'une technique entièrement différente. L'étude chromatographique des produits de pyro-

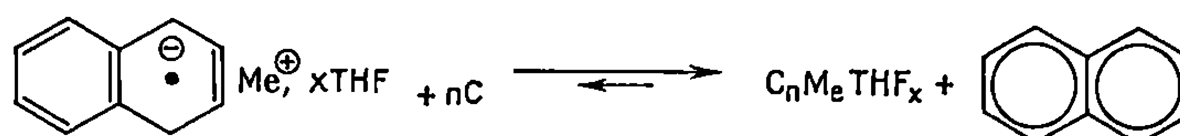
lyse des graphite-métaux alcalins nous a permis, en effet, de déterminer la teneur en naphtalène de chacun des composés. Le calcul du nombre de spins par gramme effectué en supposant que tout le naphtalène présent se trouve sous forme de complexe paramagnétique, donne une valeur comparable à celle déterminée par R. P. E. (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

	Dosage des spins.		
	Graphite Li.	Graphite Na.	Graphite K.
Formule du composé...	$C_{18}LiTHF_{1,4}Np_{0,020\pm0,010}$.	$C_{50}NaTHF_{0,0}Np_{0,10\pm0,005}$.	$C_{24}KTHF_{1,6}Np_{0,003\pm0,002}$.
Spin/gramme mesuré ($\times 10^{-19}$)...	2,1	–	0,2
	2,5	0,9	0,4
	2,5	0,4	0,6
	–	–	1,6
Spin/gramme correspondant au naphtalène ($\times 10^{-19}$)...	$3,7 \pm 1,8$	$0,9 \pm 0,45$	$0,4 \pm 0,25$
g..........	2,0029	2,0027	2,0021
	2,0028	2,0029	2,0025

(*) Np : naphtalène.

Ces résultats semblent confirmer le fait que le caractère paramagnétique des composés graphitiques provient d'une faible quantité de complexe métallique inséré dans le graphite et non des composés graphite-métal-THF eux-mêmes. On peut rendre compte de la présence de naphtalène-métal dans les couches graphitiques par l'équilibre :



Ce dernier est fortement déplacé vers la droite du fait que le potentiel électrochimique du graphite est notablement supérieur à celui du naphtalène, mais une faible quantité de naphtalène-métal doit subsister et c'est elle qui est détectable par R. P. E.

Les mêmes études ont été réalisées en utilisant comme agent d'insertion les complexes préparés à partir de biphényle ou de phénanthrène, de potentiel électrochimique respectivement plus faible et plus élevé que le naphtalène. Les taux d'insertion de complexes organiques déterminés dans chacun de ces cas sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés avec le naphtalène-métal correspondant. Le phénomène observé est donc général et ne dépend pas du choix de l'hydrocarbure.

La présence d'un certain nombre de molécules de naphtalène-métal entre les couches graphitiques; ou à la surface de celles-ci, doit influer grandement sur le mécanisme et la cinétique des polymérisations amorcées par ces produits. Des études sont en cours pour déterminer leur contribution dans le processus de polymérisation.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) C. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.
(2) C. STEIN, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.
(3) M. NOMINÉ et L. BONNETAIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2084.
(4) M. ROSE, M. PROST et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 616.
(5) D. E. PAUL, D. LIPKIN et S. I WEISSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, nos 1-6, 1956.
(6) R. M. WARD et C. I. WEISSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3612.
(7) R. L. WARD et S. I. WEISSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2086.
(8) A. HEROLD. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône*
et *Institut de Recherche sur la Catalyse,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dilatométrique et cristallographique des transformations du sulfate de césium.* Note (*) de MM. **René Auby**, **Maurice J. Bernard** et **Michel Massaux**, présentée par M. René Lucas.

L'étude par analyse thermique différentielle, dilatométrie et diffractométrie X, nous a conduits à mettre en évidence deux nouvelles transformations présentées par Cs_2SO_4 : l'une à 320°C, probablement du 1er ordre; la seconde, à 360°C, du second ordre.

L'étude dilatométrique et diffractométrique du sulfate de césium a été réalisée sur un produit pur, pour analyse, en poudre.

1. L'étude par *analyse thermique différentielle* met en évidence :

a. Vers 320°C, une transformation faible, probablement du premier ordre, et présentant une forte hystérésis (environ 30°).

b. Vers 460°C, une transformation qui semble présenter les caractéristiques du deuxième ordre.

c. Il faut noter enfin la présence d'une transformation polymorphique, signalée par Hüttner et Tammann [1], et Fischmeister [2]. A 660°C, la variété orthorhombique à basse température se transforme en variété hexagonale.

2. L'étude dilatométrique (dilatomètre Leitz) conduit aux résultats suivants :

a. La transformation de 320°C présente les caractères d'une faible transformation du premier ordre. L'augmentation isotherme de longueur des barreaux obtenus par compression de la poudre microcristalline est $\Delta l/l = -0{,}4\,‰$. Ceci correspond à une variation isotherme de volume $\Delta v/v = -1{,}2\,‰$; ce calcul a été effectué en admettant l'isotropie par compensation des barreaux de poudre. La précision est médiocre (de l'ordre de 10 %) à cause de la faible amplitude du phénomène.

b. La transformation de 460°C se traduit par un changement de pente de la courbe dilatométrique, c'est-à-dire par une variation du coefficient de dilatation.

c. L'examen des enregistrements dilatométriques permet le calcul des coefficients moyens de dilatation linéaire :

$$\lambda_{20}^{300} = (3{,}7 \pm 0{,}1).10^{-5}, \qquad \lambda_{320}^{450} = (4{,}5 \pm 0{,}1).10^{-5}, \qquad \lambda_{0>450} = (6{,}0 \pm 0{,}2).10^{-5}.$$

Les coefficients moyens de dilatation cubique sont, en admettant toujours l'isotropie moyenne des barreaux obtenus par compression :

$$\alpha_{20}^{300} = (11{,}1 \pm 0{,}3).10^{-5}, \qquad \alpha_{320}^{450} = (13{,}5 \pm 0{,}3).10^{-5}, \qquad \alpha_{0>450} = (18{,}0 \pm 0{,}6).10^{-5}.$$

3. Étude diffractométrique. — L'étude diffractométrique a été réalisée sur un diffractomètre « C. G. R. » équipé d'un four à haute tempé-

rature (λ : $K_\alpha Cu$). Les diagrammes ont été dépouillés par la méthode de Lipson ([3]). Nous avons obtenu les résultats suivants :

θ(°C).	a(Å).	b(Å).	c(Å).	$a : b : c$.	V(Å³).	$10^3 \frac{\Delta V}{\Delta \theta}$ Å³(°)⁻¹.
20........	6,260	10,915	8,237	0,573 : 1 : 0,754	562,8	
150........	6,296	10,957	8,262	0,574 : 1 : 0,754	570,0	5,54
275........	6,347	11,035	8,310	0,575 : 1 : 0,753	582,0	9,6
348........	6,357	11,074	8,338	0,574 : 1 : 0,753	587,0	6,85
418........	6,390	11,077	8,398	0,577 : 1 : 0,758	594,4	10,6
480........	6,406	11,112	8,443	0,577 : 1 : 0,760	601,0	10,6
600........	6,435	11,140	8,580	0,577 : 1 : 0,770	615,1	11,8
640........	6,445	11,141	8,650	0,578 : 1 : 0,776	621,1	15,0
>660 (*).....	6,41	–	8,84	–	–	

(*) *Nota :* Les valeurs relatives à la forme hexagonale sont données par Fischmeister ([4]).

L'exploitation des mesures ci-dessus permet en particulier le calcul des coefficients de dilatation linéaire :

Suivant l'axe $\vec{a}$:

$$\lambda_{20}^{275} = 5{,}45.10^{-5}, \qquad \lambda_{325}^{440} = 4{,}9.10^{-5};$$

Suivant l'axe $\vec{b}$:

$$\lambda_{20}^{275} = 4{,}3.10^{-5}, \qquad \lambda_{325}^{440} = 3{,}3.10^{-5};$$

Suivant l'axe $\vec{c}$:

$$\lambda_{20}^{275} = 3{,}5.10^{-5}, \qquad \lambda_{325}^{440} = 7{,}2.10^{-5}.$$

Les coefficients moyens de dilatation cubique sont donc :

$$\alpha_{20}^{275} = 13{,}25.10^{-5}, \qquad \alpha_{325}^{440} = 15{,}4.10^{-5}.$$

L'accord avec les valeurs données par l'étude dilatométrique est satisfaisant.

Comme pour Rb_2SO_4 ([5]), la transformation de 320°C se distingue mal sur les courbes représentant les variations des paramètres a, b, c, en fonction de la température. Ceci est probablement encore dû au manque relatif de précision sur les valeurs des paramètres.

La transformation du second ordre de 460°C semble se marquer sur les courbes $a = f(\theta)$ et $b = g(\theta)$ par un changement de pente.

La transformation de 660°C, signalée par Hüttner et Tammann ([1]), et Fischmeister ([2]) s'accompagne d'une faible variation de volume.

Les valeurs des paramètres a, b, c de la maille orthorhombique à 640°C et les valeurs des paramètres a, c de la maille hexagonale au-dessus de 660°C correspondent à une variation isotherme relative de volume d'environ 1,3 %.

La transformation polymorphique de 660°C est donc d'amplitude extrêmement faible. Ceci est en accord avec la valeur quasi-nulle de la chaleur latente de transformation isotherme ([1]).

Il faut encore noter le fait que le rapport *a*/*b* est toujours très voisin de $1/\sqrt{3} = 0{,}577$. Il semblerait donc que pour K_2SO_4, Rb_2SO_4 et Cs_2SO_4 la transformation polymorphique, système orthorhombique → système hexagonal, s'effectue en conservant la maille plane rectangle centrée (6).

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) HÜTTNER et TAMMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 43, 1905, p. 225.
(2) FISCHMEISTER, *Z. Phys. Chem.*, 7, 1956, p. 91.
(3) LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43.
(4) FISCHMEISTER, *Monatsh. Chem.*, 93, 1962, p. 420.
(5) BERNARD, CHAUME et MASSAUX, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1136.
(6) BERNARD et HOCART, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 84, 1961, p. 396.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action des métaux étrangers sur la réduction par l'hydrogène de l'anhydride molybdique déposé sur un support.* Note (*)
de Mme **Jacqueline Masson**, M. **Bernard Delmon** et Mme **Jacqueline Nechtschein**, transmise par M. Louis Néel.

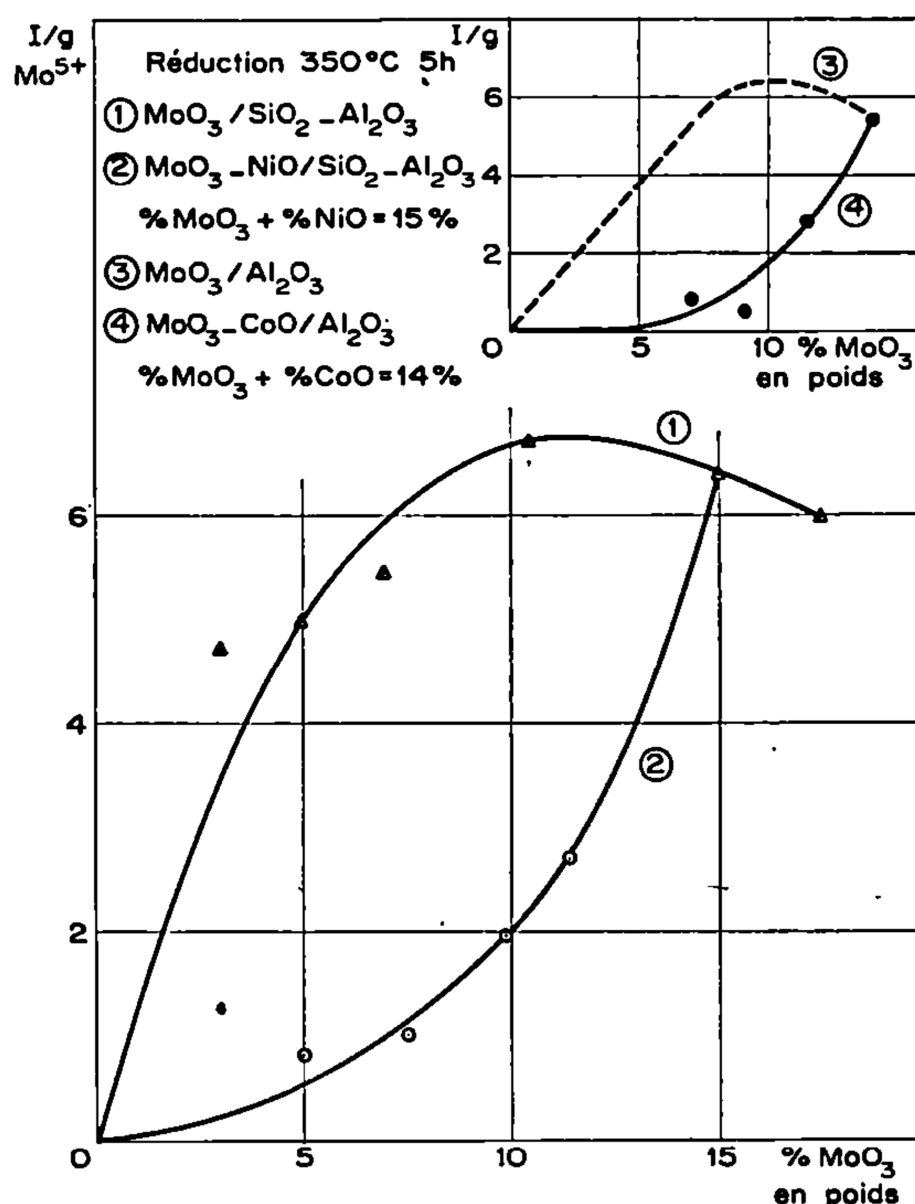
Par action de l'hydrogène sur MoO_3 déposé sur alumine ou silice-alumine, il y a formation d'ions paramagnétiques Mo^{5+}, qui indiquent une réduction incomplète en MoO_2. L'adjonction de certains métaux, nickel, cobalt ou platine diminue la formation des ions Mo^{5+}. L'effet peut s'expliquer comme une catalyse sur le stade de germination de la phase la plus réduite, MoO_2.

La réduction par l'hydrogène de l'anhydride molybdique, déposé ou non sur un support, en oxyde MoO_2, a une allure sigmoïde marquée [(1), (2)]. Or, la forme sigmoïde des courbes d'évolution est généralement considérée comme étant l'indice de l'intervention de processus de germination (3). Certaines réductions se caractérisant par une allure sigmoïde ont pu être amorcées par simple mélange avec le métal réduit, ou par mélange avec des métaux étrangers finement divisés comme le cuivre, le cobalt, le platine, ou le palladium [(3) à (7)]. L'effet accélérateur des métaux nobles ou facilement réductibles peut être attribué à une action catalytique sur la phase de germination [(3), (4), (5)]. L'effet accélérateur du platine dans la réduction de V_2O_5 ou WO_3 [(6), (7)] est probablement assez similaire. Dans le cas des échantillons constitués d'anhydride molybdique déposé sur un support, on peut donc penser favoriser la réduction de MoO_3 en MoO_2 par adjonction d'un métal étranger.

Certains auteurs (8) mentionnent que la réduction de MoO_3 en MoO_2 subit un freinage lorsque l'oxyde MoO_3 se trouve déposé sur un support (alumine). Par ailleurs, lors de la réduction par l'hydrogène des échantillons constitués d'anhydride molybdique déposé sur alumine ou silice-alumine, on met en évidence par résonance paramagnétique électronique la présence d'ions molybdène à la valence intermédiaire 5 (Mo^{5+}) (9). Le freinage de la réduction en MoO_2, mentionné par certains auteurs, est vraisemblablement lié à la formation de cette espèce, stabilisée par la présence du support. Si l'on suppose une action catalytique des métaux étrangers sur la réduction de MoO_3 en MoO_2, cette action devrait donc se matérialiser par une décroissance de la teneur en ions paramagnétiques.

Pour la présente étude, nous avons d'abord ajouté à l'oxyde MoO_3 un oxyde facilement réductible comme NiO ou CoO. Les différents échantillons utilisés ont été préparés par imprégnation d'un support à partir d'une solution aqueuse de sels (paramolybdate d'ammonium avec nitrate de nickel ou nitrate de cobalt), calcinés à 550°C et réduits pendant 5 h à 350°C. Les

résultats sont résumés dans la figure, où la teneur en ions paramagnétiques, exprimée en unités arbitraires valant environ 0,5.10[10] ions/g, est portée en fonction de la quantité de MoO_3 en présence ou en l'absence de métaux étrangers. En comparant respectivement les courbes (1) et (2),



puis (3) et (4), on constate une très forte diminution de la teneur en ions paramagnétiques en présence de nickel ou en présence de cobalt. Le nickel comme le cobalt inhibent la formation des ions Mo^{5+}, donc favorisent la réduction de MoO_3 en MoO_2.

TABLEAU

Pourcentage en poids d'oxyde ou de métal déposé sur une silice-alumine.		Teneur en ions Mo^{5+} en unités arbitraires par gramme d'échantillon.
10,5 % MoO_3	–	6,7
10,5 »	4,5 % NiO	2,2
10,5 »	< 1 % Pt	3,2

Pour cette étude, on a également essayé l'action du platine. Le platine est obtenu par réduction par le formiate de sodium de l'acide hexachloroplatinique déposé sur l'alumine. Le platine, bien qu'en quantité extrêmement faible, est néanmoins très actif pour inhiber la formation

des ions Mo^{5+} donc pour favoriser la réduction de MoO_3 en MoO_2 (tableau).

(*) Séance du 29 janvier 1968.
(1) K. Vasilev et T. Storchlova, *Godisnik Khim. Tekhnol. Inst.*, 5, 1958, p. 111.
(2) T. Sukeno, M. Miura et H. Nomura, *J. Chem. Soc. Japan Kogio Kagaku Zasshi*, 68, 1965, p. 1838.
(3) W. Verhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1966, p. 3065.
(4) W. Verhoeven et B. Delmon, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 33.
(5) E. J. Nowak et R. M. Koros, *J. Catalysis*, 7, 1967, p. 50.
(6) J. Benson, H. W. Kohn et M. Boudart, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 307.
(7) N. I. Il'chenko, *K. i. K.*, 8, 1967, p. 215.
(8) P. Sondac, Do Quang Kim et F. Marion, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4704.
(9) G. K. Boreskov, V. A. Dzis'ko, V. M. Emel'yanova, Yu. I. Pecherskaya et V. B. Kazanskii, *Dok. Akad. Nauk.*, 150, 1963, p. 829.

(*Institut Français du Pétrole,*
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B. P. 269.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la durée du traitement thermique à* 310°C *sous vide du protoxyde de plomb* PbOβ *orthorhombique sur la vitesse de sa réduction par l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Bernard de Rosa** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Maurice Letort.

Le chauffage sous vide à 310°C de PbOβ fait apparaître des germes métalliques superficiels lorsque des vapeurs organiques provenant des graisses de rodage existent dans l'enceinte.

La vitesse de réduction de l'oxyde par l'hydrogène à 310°C croît avec la durée de cette préréaction; cette augmentation semble due au seul changement de la surface d'attaque du solide créée par le prétraitement.

Dans un travail récent, consacré aux moyens d'action sur la germination dans la réduction de différents oxydes métalliques simples, W. Verhoeven et B. Delmon [1] suggèrent que des réactions à vitesse constamment décroissante dont le stade limitatif serait non l'avancement de l'interface mais la croissance des germes métalliques, pourraient être accélérées au moins aussi facilement que des réactions à allure sigmoïde.

Or, G. H. Haertling et R. L. Cook [2] ont montré que le mécanisme régulateur de la réduction du protoxyde de plomb PbO, aux températures inférieures à la température de fusion du plomb ($t_f = 327°C$) est la naissance et la propagation des germes de plomb; par contre, aux températures supérieures à 400°C et si l'on élimine le plomb liquide en « l'épongeant » par un métal étranger, la réaction progresse par déplacement de l'interface à vitesse constante [3].

D'autre part, lors d'essais préliminaires à une étude de la réduction par l'hydrogène de PbOβ orthorhombique, nous avons constaté qu'un chauffage prolongé sous vide ($\sim 10^{-4}$ torr) de l'oxyde à une température inférieure à la température de fusion du plomb, engendrait la formation du métal; ce phénomène se traduit par un noircissement des cristallites jaunes et par l'apparition des raies X caractéristiques du plomb; mais il provoque surtout des variations très importantes de la vitesse de réduction de l'oxyde.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'influence sur cette vitesse de réduction du temps de prétraitement sous vide à 310°C de l'oxyde; nous en rapportons, dans notre Note, les résultats.

Toutes ces expériences sont réalisées à partir d'échantillons constitués de losanges dont les agrégats ont des dimensions voisines de 40 μ et dont les faces sont parallèles aux plans 010 et 100 du réseau cristallin (*fig.* 2); la poudre présente, de ce fait, la symétrie plane. L'oxyde, de pureté voisine de 99,5 % possède une surface spécifique de 0,6 $m^2.g^{-1}$.

Comme le calcul thermodynamique le montre [4], il n'est pas possible que l'apparition du métal ait lieu dans les conditions expérimentales du

prétraitement par décomposition de l'oxyde; il faut admettre qu'elle se produit par réduction comme l'ont constaté récemment plusieurs auteurs [(5), (6)] dans le cas de l'oxyde de nickel. Cette hypothèse se trouve vérifiée si l'on réalise à nouveau ces expériences dans un tube-laboratoire séparé, par des pièges à air liquide, de tout rodage graissé; même après plusieurs jours de ce traitement sous vide, l'échantillon d'oxyde ne change

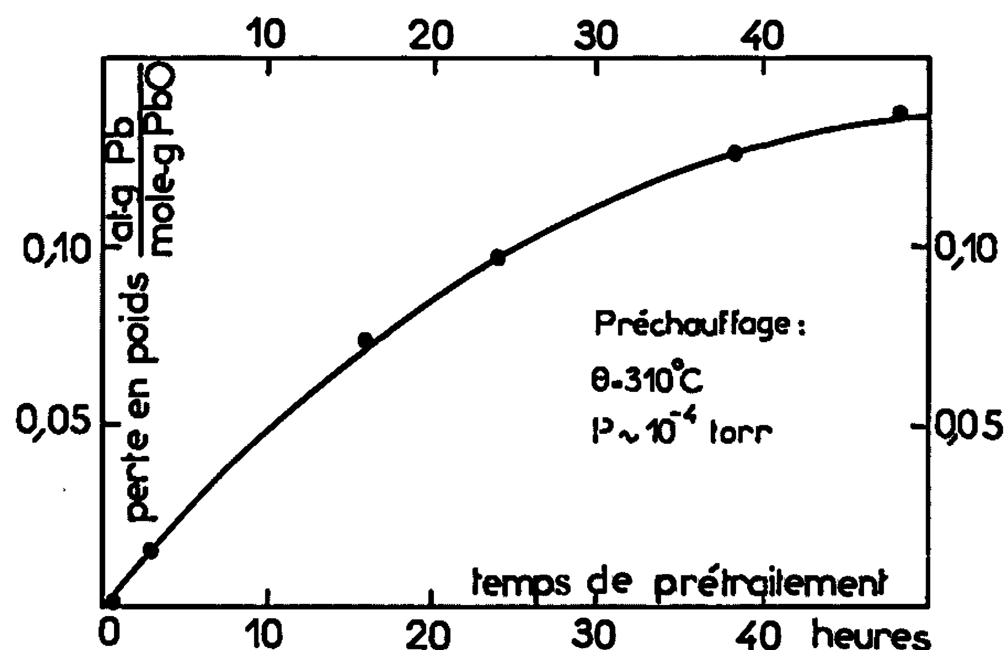


Fig. 1.



Fig. 2.

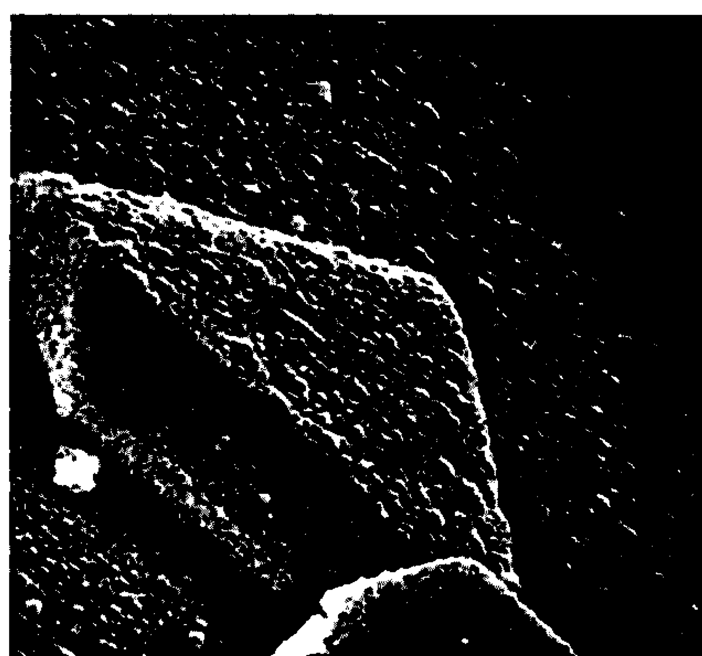


Fig. 3.

Fig. 2. — Oxyde de plomb initial. (G × 3 700.)

Fig. 3. — Oxyde de plomb prétraité 24 h à 310°C sous 10^{-4} torr. (G × 3 700.)

pas de poids. En revanche, le phénomène réapparaît si l'on introduit de la graisse de rodage dans la partie non chauffée du tube-laboratoire. On doit donc rendre responsables de cette réduction les vapeurs de graisse dont la tension théorique est pourtant inférieure à 10^{-6} torr.

Nous avons alors effectué l'étude cinétique conformément au protocole expérimental suivant : un échantillon d'oxyde de 40 mg est étalé sur un

plateau de quartz de 4 cm² de surface, à l'intérieur d'une thermobalance « Ugine-Eyraud ». L'enceinte est d'abord placée sous vide, puis remplie d'argon U sous une pression de 100 torr; après quoi l'échantillon est porté à 310°C. En opérant ainsi, on ne décèle aucune modification de l'oxyde au cours de son échauffement. On peut alors choisir pour instant initial du prétraitement, le moment où l'on fait à nouveau le vide, la température de l'échantillon étant maintenue constante. Après une durée de prétraitement t_p donnée, on réduit l'oxyde en introduisant de l'hydro-

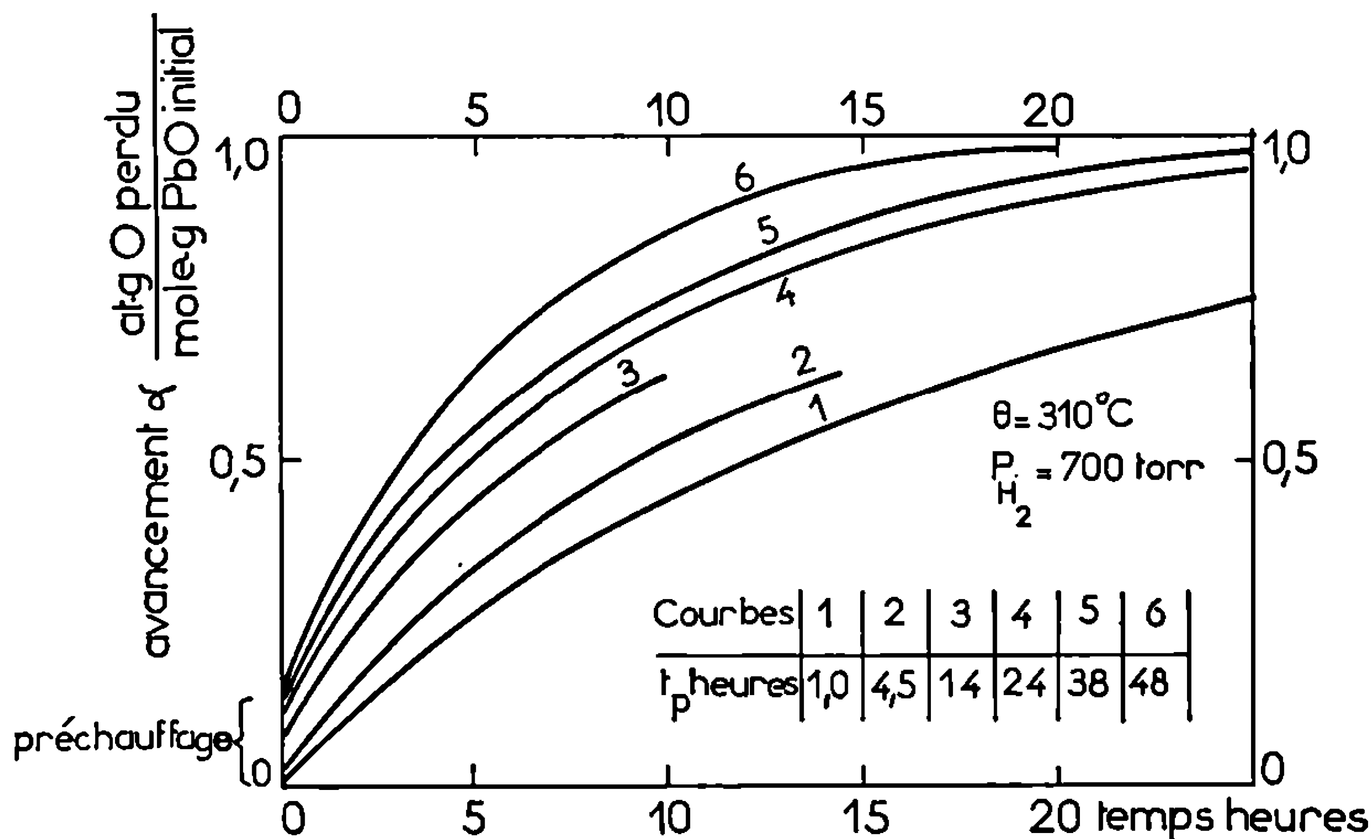


Fig. 4.

gène sous une pression de 700 torr; la vapeur d'eau dégagée ainsi que les gaz condensables de l'atmosphère sont fixés dans trois pièges à air liquide disposés aux sorties du four.

Résultats. — 1. Comme le noircissement signalé plus haut affecte tous les grains de l'échantillon, l'attaque semble être uniforme; d'autre part, le domaine d'homogénéité de PbO étant très restreint, la diminution de poids de l'échantillon au cours du prétraitement correspond à la quantité de métal libéré en fonction de t_p, laquelle tend vers une limite voisine de 0,14 at-g de plomb par mole d'oxyde initial (*fig.* 1). En outre, on constate, au microscope électronique à balayage, une modification importante de la morphologie superficielle des cristallites (*fig.* 3).

2. La vitesse de la réduction par l'hydrogène augmente en fonction de t_p (*fig.* 4); la réduction serait donc amorcée par la présence des germes métalliques apparus lors du prétraitement.

3. Cette explication ne saurait être retenue que si la vitesse initiale de la réduction après prétraitement était égale à la vitesse de réduction sans prétraitement mesurée à un degré d'avancement α correspondant à la formation d'une même quantité de métal. Or, il n'en est rien et l'on cons-

tate que la vitesse de réduction est modifiée de façon identique d'un bout à l'autre de la réaction.

D'autre part, si la germination du métal s'effectuait à très grande vitesse, la réduction procédant alors par déplacement à vitesse constante d'un front réactionnel, il semblerait impossible de modifier la vitesse de ce déplacement interfacial par une germination artificielle.

Dans ces conditions, l'amorçage de la réaction n'a pas lieu, comme dans le cas des réductions à germination lente (loi sigmoïde) par suite d'un accroissement de l'aire de l'interface réactionnel germe métallique-oxyde; l'augmentation de réactivité, serait due, plutôt qu'à la présence de germes métalliques, à l'apparition de contraintes dans le solide, associée au prétraitement et libérant des surfaces nouvelles d'oxyde; on note, d'ailleurs, un accroissement de la surface massique après le préchauffage (de 0,6 à 1,3 $m.^2g^{-1}$ après $t_p = 45$ h) alors que la surface massique globale évolue très peu au cours de la réduction par l'hydrogène; il faut alors admettre que la formation du plomb s'effectue différemment lors du prétraitement et de la réduction par l'hydrogène.

Cette hypothèse n'est plus alors incompatible avec le type de loi qui représente le mieux la marche de la réduction par l'hydrogène : $\alpha/(1-\alpha) = kt^n (n \sim 1)$; en effet, cette relation, trouvée aussi par d'autres auteurs (2) traduit que l'apparition du plomb a lieu sous la forme de germes filiformes dont le coefficient de ramification varie en fonction inverse du temps de réaction (7); le processus régulateur de cette progression serait la chimisorption de l'hydrogène freinée par la désorption de la vapeur d'eau comme en témoigne la loi de pression observée ($V = kP_{H_2}$ à 310°C si 50 torr $< P_{H_2} <$ 700 torr).

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) W. Verhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3065.
(2) G. H. Haertling et R. L. Cook, *J. Amer. Cer. Soc.*, 48, 1965, p. 35.
(3) W. Verhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3073.
(4) D. Kubaschewski et E. Evans, *La Thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 319.
(5) P. Dugleux et J. L. Doremieux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 293.
(6) R. Frety, H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1451.
(7) W. E. Garner, *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955, p. 197.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel des électrodes d'or monocristallines au contact de solutions de sulfate de potassium.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin**, MM. **Jean Clavilier** et **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur des électrodes planes d'or d'orientations cristallographiques {100}, {110} et {111} au contact des solutions de sulfate neutre de potassium de concentrations 0,2, 0,05, 0,02 et 0,012 M, on enregistre les courbes capacité différentielle-potentiel. On met en évidence un minimum de la capacité différentielle pour le plan {110} qu'on interprète comme étant dû à l'influence du point de charge nulle de l'or.

Nous avons montré que les courbes capacité différentielle-potentiel C(E) d'une électrode d'or plane monocristalline au contact d'une solution de sulfate de potassium dépendent de l'orientation cristallographique du plan en contact avec la solution [1].

Il est possible, en utilisant un asservissement potentiostatique en régime sinusoïdal, d'étudier un système électrochimique polarisable et d'étendre

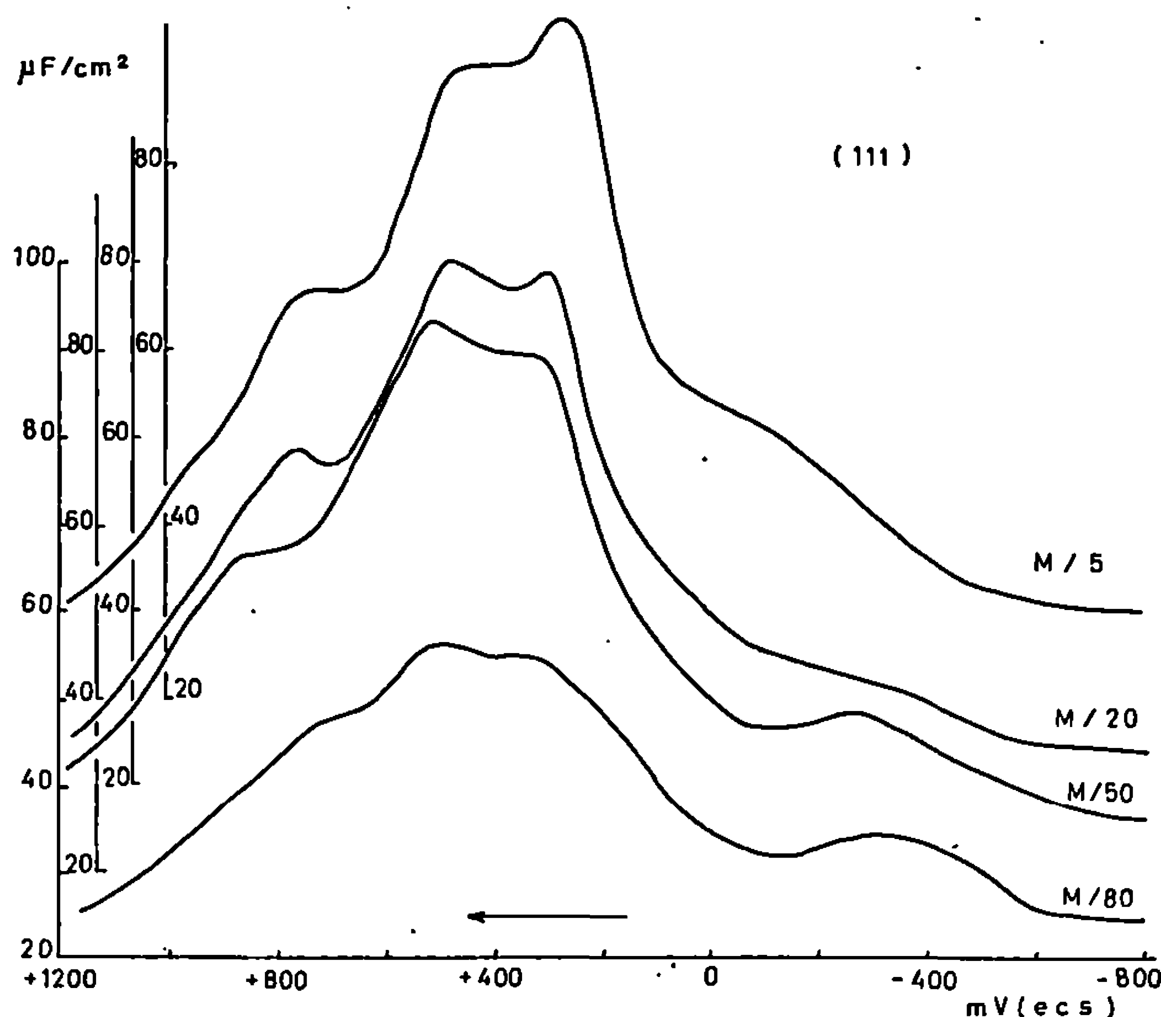


Fig. 1 (*a*) — Plan (111).

Fig. 1. — Influence de la variation de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel obtenues sur des monocristaux d'or. Fréquence de mesure : 80 Hz; balayage anodique en 25 s.

aux solutions diluées la méthode de mesure de la capacité différentielle par la mesure du courant alternatif basse fréquence, qui est alors proportionnelle à cette dernière grandeur [2].

La préparation de la surface de l'électrode et des solutions a déjà été décrite [1] ainsi que les conditions expérimentales.

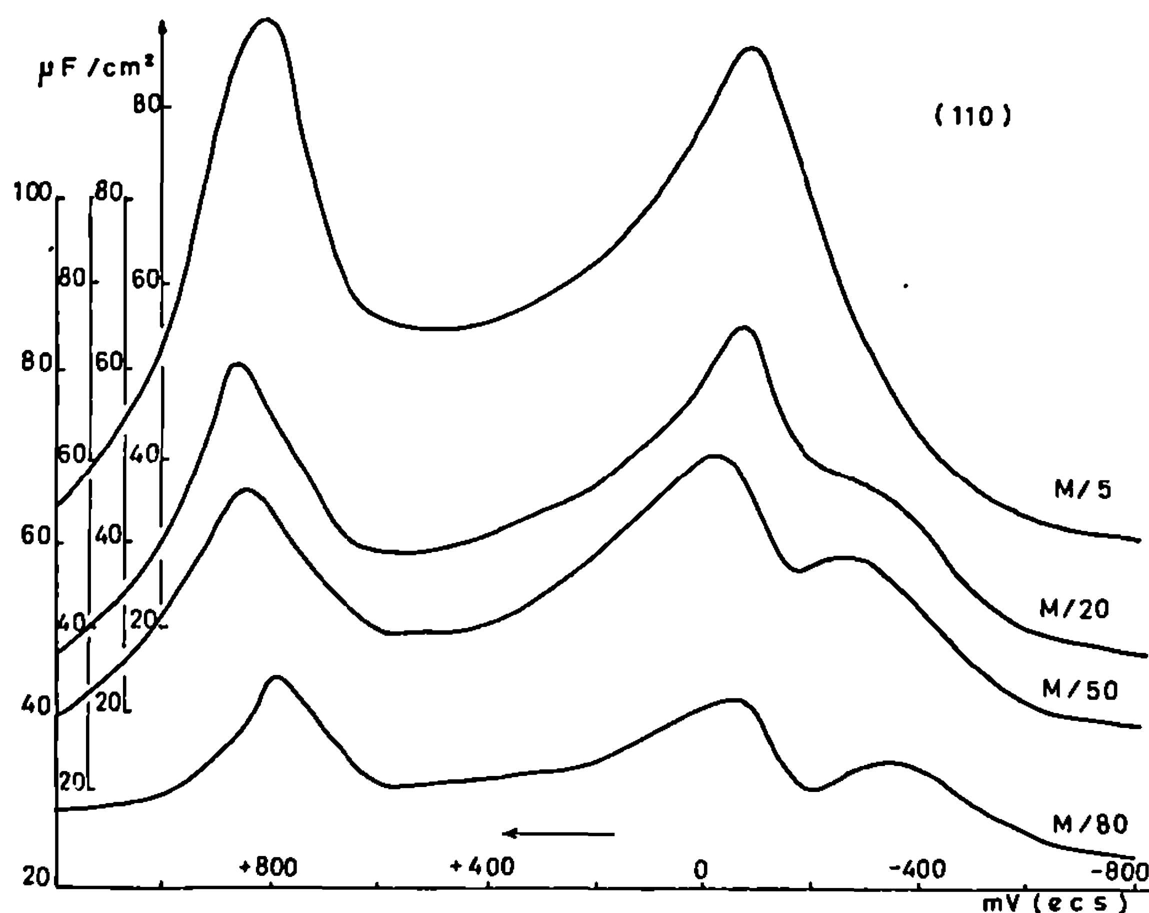


Fig. 1 (*b*). — Plan (110).

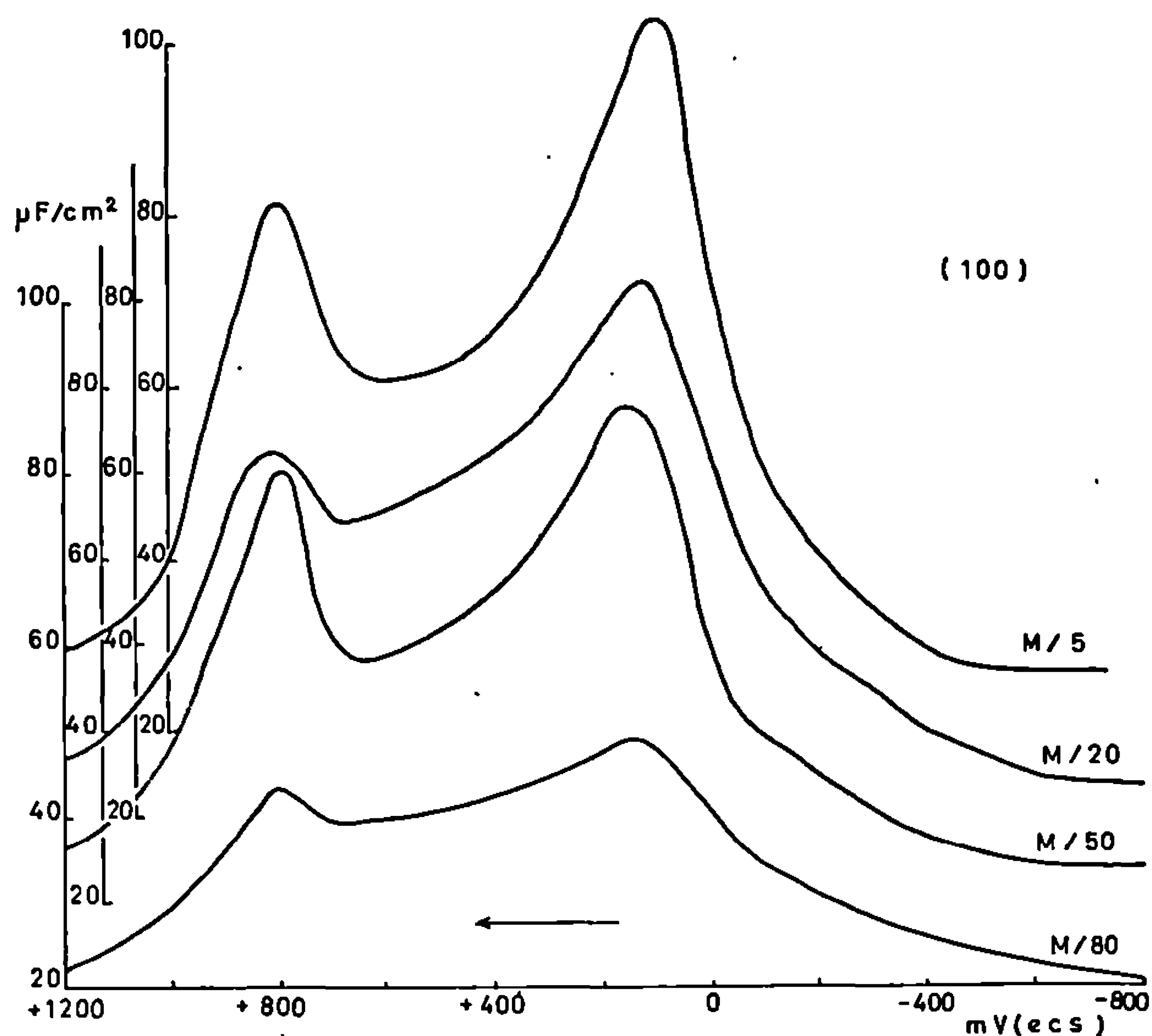


Fig. 1 (*c*). — Plan (100).

Les expériences montrent que les courbes capacité différentielle-potentiel ne sont pas indépendantes du sens de balayage, essentiellement dans les domaines de potentiel où l'oxyde peut exister. Dans le domaine cathodique, ce phénomène existe à un degré moindre pour les surfaces planes monocristallines et est totalement absent dans le cas des sphères d'or ([3]).

L'influence de la variation de la concentration sur les courbes C (E) des différents plans cristallins est montrée sur la figure 1, respectivement

en (*a*), (*b*), (*c*) pour les orientations (111), (110) et (100). Le plan (111) laisse apparaître une légère dépression sur la courbe capacité différentielle-potentiel entre — 0,20 et — 0,05 V (e. c. s.) pour 0,02 M et 0,012 M. Avec le plan (100) aucun minimum s'accusant lorsque la dilution de l'électrolyte s'accroît, n'apparaît. Le plan (110) donne naissance à un minimum marqué à — 0,17 ± 0,03 V (e. c. s.) pour les concentrations inférieures à 0,02 M.

Si l'on étudie alors une électrode d'or plane dont l'orientation cristallographique est à égales distances des plans (100), (111) et (110), c'est-à-dire dont le point représentatif de l'orientation cristallographique dans le triangle

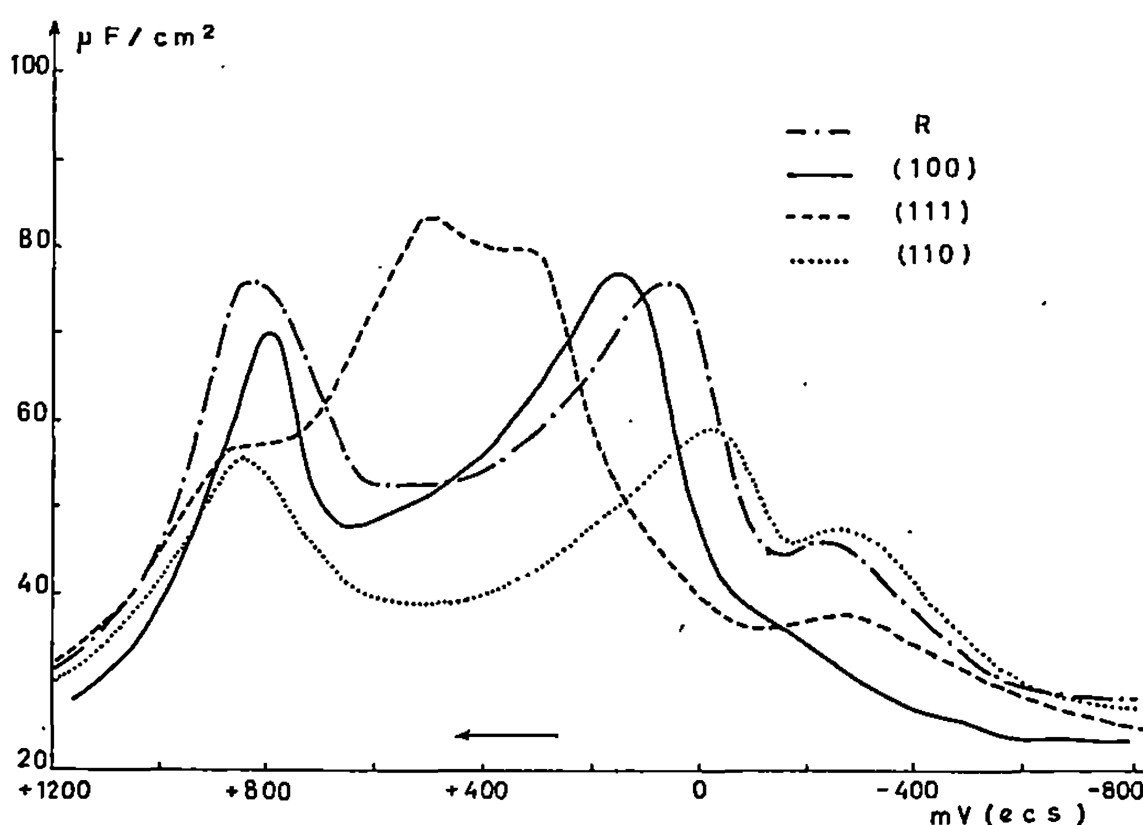


Fig. 2. — Comparaison des résultats obtenus lors d'un balayage anodique en 25 s, solution de K_2SO_4 neutre 0,02 M sur les plans (111), (110), (100) et (R). Fréquence de mesure : 80 Hz.

stéréographique est à l'intersection des médianes et appelé ici plan (R), il existe sur la courbe C(E) un minimum à — 0,15 V (e. c. s.) (*fig.* 2). Ce résultat est en accord avec celui obtenu sur des sphères d'or élaborées suivant une technique différente ([3]). On voit donc, qu'il est possible d'obtenir des électrodes planes monocristallines après leur avoir fait décrire un certain nombre de courbes de polarisation ([1]) dont l'état de surface est très voisin de celui des sphères obtenues par fusion. L'apparition ou l'absence du minimum sur la courbe C(E) dans ces résultats ne peut donc pas être attribuée à la préparation de la surface.

Sur la figure 2 sont regroupées les courbes C(E) obtenues dans le cas de solutions 0,02 M pour les quatre orientations étudiées.

Les résultats exposés ici sont extraits de 18 essais sur 12 cristaux différents au contact de solutions 0,02 M et 0,01 M se décomposant ainsi : six essais sur trois plans équivalents à (111) pour lesquels existe seulement une légère dépression de la courbe C(E) entre — 0,20 et — 0,05 (e. c. s.); six essais

sur trois plans équivalents à (110) présentant tous un minimum sur la courbe C(E) à — 0,17 ± 0,03 eV (e. c. s.); neuf essais sur six plans équivalents à (100) dont les courbes C(E) n'ont jamais présenté de minimum.

Ces résultats mettent en évidence une importante influence de l'orientation cristallographique du plan au contact de la solution sur la courbe C (E) à toutes les dilutions de l'électrolyte étudié. Les potentiels des pics observés sur les courbes C(E) des électrodes d'orientations différentes sont, à la précision des mesures, indépendants des concentrations. Le minimum de capacité qui apparaît à — 0,15 V (e. c. s.) avec les solutions diluées dans le cas d'une sphère d'or ([3]), et qu'on a attribué à l'existence du point de charge nulle dans cette zone de potentiel, par analogie avec le mercure, n'apparaît nettement que pour le plan (110) et le plan (R). Les résultats obtenus sur les plans (111) et (100), en ce qui concerne le minimum de la courbe C(E) des solutions diluées, semblent en contradiction avec l'interprétation qu'on en donne généralement.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.

(2) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.

(3) M. PETIT et J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la formation de figures de corrosion sur le fer par action de l'iode en milieu méthylique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kauffmann** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle méthode de formation de figures d'attaque sur le fer est décrite. L'action de l'iode en solution méthylique conduit à l'obtention de figures dont l'étude par microscopies métallographique et électronique et rayons X montre qu'elles sont constituées de facettes { 110 }, plan de densité maximale du fer α.

Parmi les travaux de recherche concernant la formation de figures de corrosion sur le fer par attaque chimique, il convient de citer ceux de F. Osmond et G. Cartaud (1), A. Portevin (2), Ch. S. Barret et L. M. Levenson (3), C. Benedicks (4) et Yamaguchi (5). Certains chercheurs ont également employé des méthodes électrochimiques, c'est le cas par exemple de Smith et Mehl (6) et J. Bardolle et J. Moreau (7) qui ont utilisé respectivement comme électrolyte, le chlorure double du cuivre et d'ammonium et le thiocyanate d'ammonium.

Les alcools de bas poids moléculaire sont simultanément bons solvants de l'iode et de l'iodure ferreux. Cette propriété nous a conduits à penser qu'il serait possible de former des figures d'attaque sur le fer en utilisant une solution d'iode dans l'alcool méthylique et éventuellement les alcools éthylique et propylique. En fait, plus la longueur de la chaîne carbonée croît, plus la dissolution de l'iodure devient difficile et les figures perdent leur aspect géométrique. Avec les alcools dont la chaîne possède plus de 3 atomes de carbone, leur croissance est rapidement arrêtée par la formation de dépôts d'iodure. Aussi les résultats présentés ici concernent essentiellement les figures d'attaque que nous avons obtenues par action de l'iode en milieu méthylique.

Les échantillons utilisés étaient de deux types :

— des cristaux de fer Armco qui avaient été préparés sous hydrogène à 880°C pendant 50 h, après tractionnement jusqu'à l'écrouissage critique. Les échantillons étaient ensuite polis aux papiers abrasifs sous eau et électrolytiquement dans le bain de Jacquet;

— du fer de zone fondue ayant subi un traitement de recristallisation à 850°C sous vide, puis un polissage électrolytique. Ce métal provenait, soit du Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine, soit de l'Institut Battelle (8).

Dans tous les cas le « traitement final des échantillons était un polissage électrolytique. L'obtention des figures d'attaque était réalisée avec des solutions de concentrations comprises entre 0,1 et 2 g d'iode pour 100 ml d'alcool, les temps de réaction pouvant aller jusqu'à plusieurs

dizaines de minutes et les températures variant entre -15 et $+30°C$ ou plus. Il est à noter que la géométrie des figures reste identique si l'on substitue à l'alcool méthylique les alcools éthylique ou propylique.

L'aspect général obtenu sur un échantillon de fer Armco polycristallin (*fig.* 1) montre que les figures d'attaque se présentent sous la forme

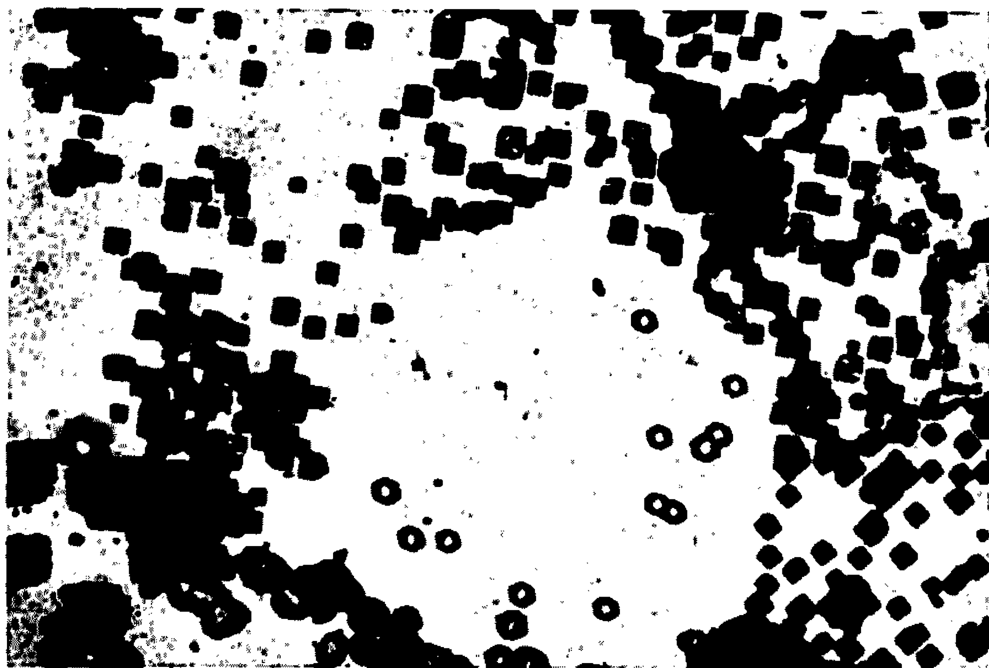


Fig. 1. — Attaque de 5 mn à 20°C; 0,5 g I_2/100 cm³ CH_3OH (G = 200).

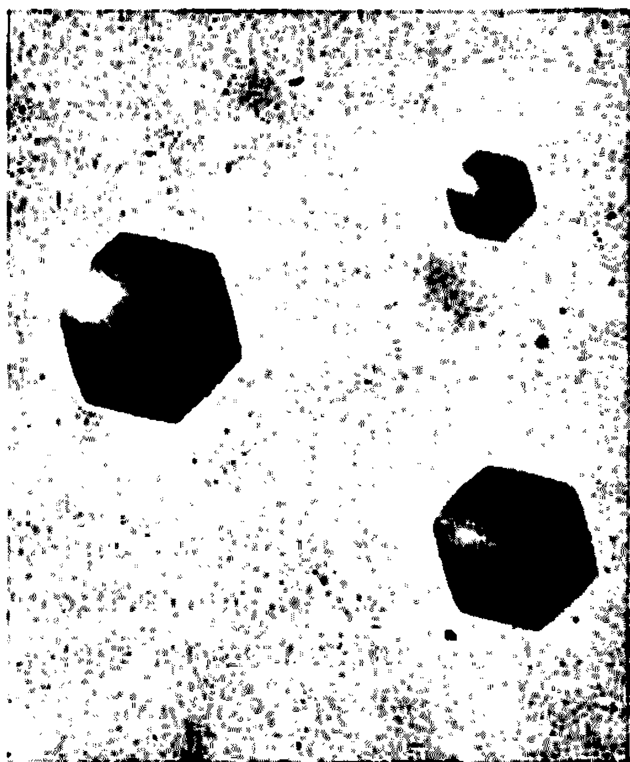


Fig. 2 *a*. — {111} (G = 500).

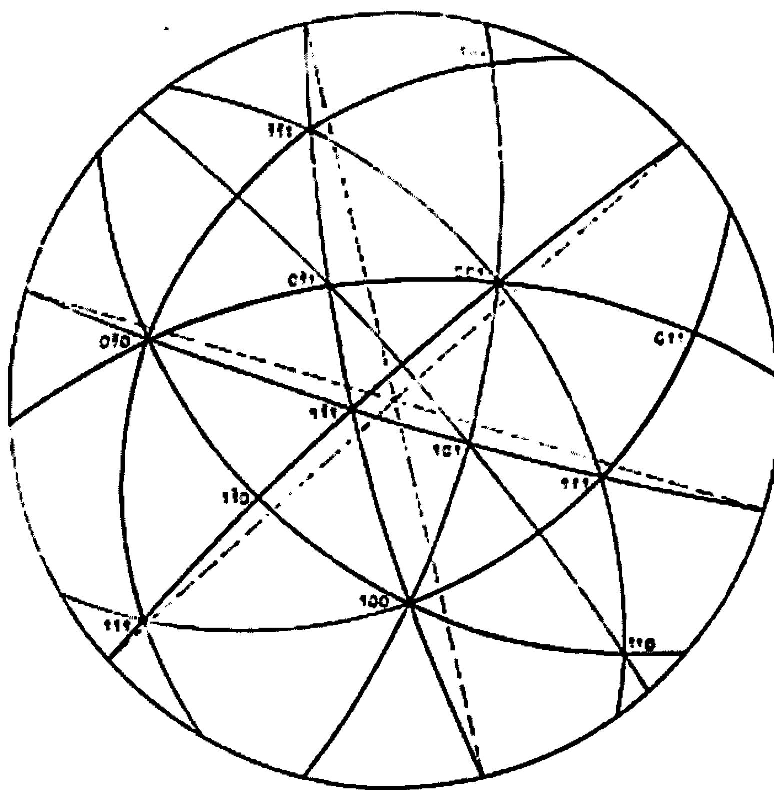


Fig. 2 *b*.

de polyèdres dont l'intersection avec la surface est un polygone dont le nombre de côtés dépend du cristal considéré.

L'étude de l'orientation des côtés des figures par rapport au réseau du métal a été faite par la méthode de Laue en retour. Les deux figures suivantes illustrent les résultats obtenus sur un cristal dont la surface

possède une orientation voisine du plan {111}. La micrographie 2 *a* montre l'aspect des figures formées, et 2 *b* est la reproduction de la projection stéréographique correspondante sur un plan parallèle à la surface du cristal. Les directions des côtés des figures d'attaque ont été reportées

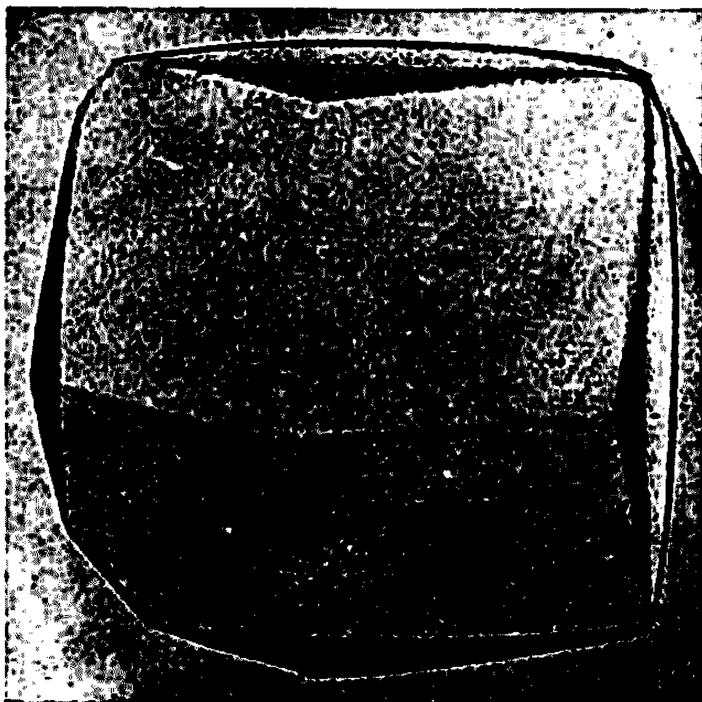


Fig. 3 *a*. — {100} (G = 11 000).

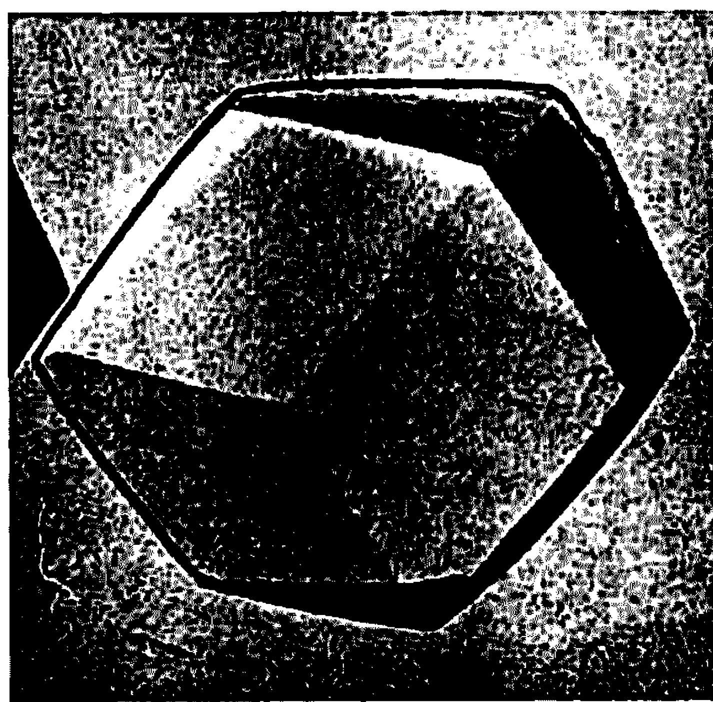


Fig. 3 *b*. — {211} (G = 10 000).

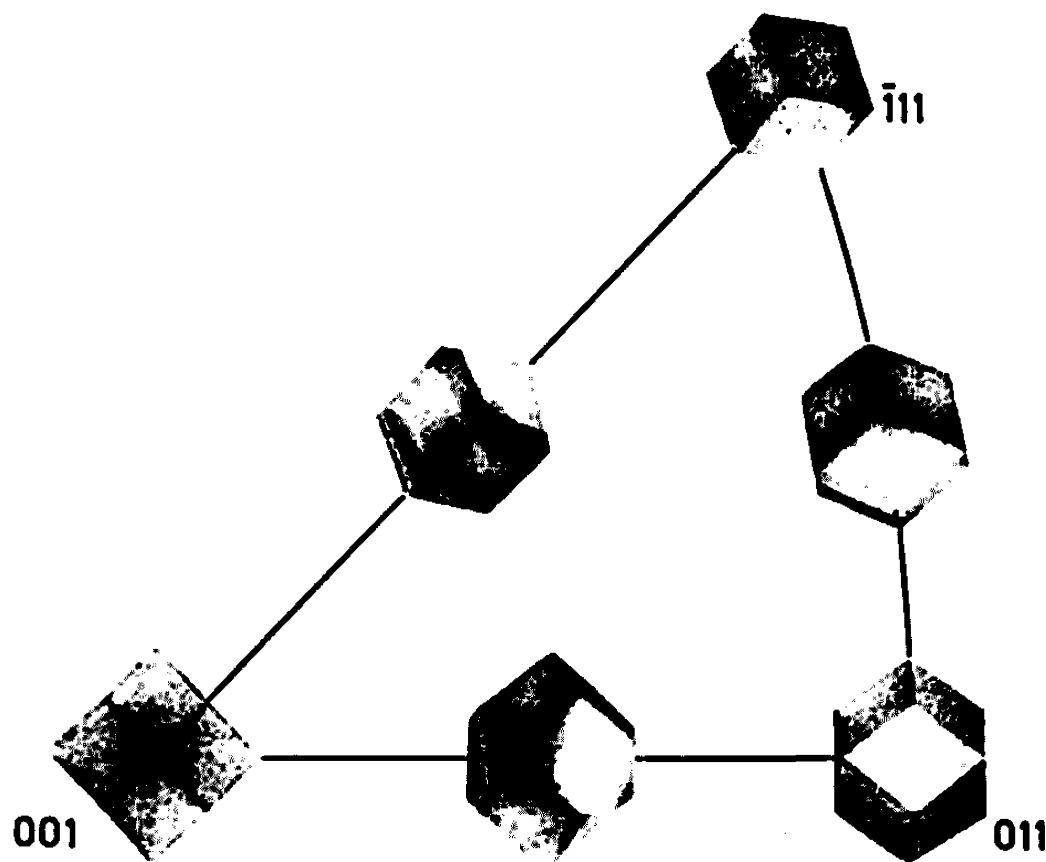


Fig. 4. — Forme des figures en fonction de l'orientation du métal.

en pointillés sur la projection. Elles se présentent comme les traces des plans {110} les plus fortement inclinées par rapport à la surface du cristal. Ce résultat est valable quelle que soit l'orientation cristallographique de la surface du métal.

L'observation en microscopie électronique des répliques de carbone de ces figures de corrosion confirme les résultats obtenus par rayons X. Les figures 3 *a* et 3 *b*, sont des micrographies relatives respectivement

aux plans {100} et {211}. La grande profondeur de champ de la microscopie électronique permet de préciser leur morphologie. Celle-ci correspond toujours à l'empreinte d'un demi-dodécaèdre rhomboïdal.

Ce polyèdre dérive de la maille cubique en menant par chaque arête du cube élémentaire, un plan parallèle au plan diagonal correspondant. Toutes les facettes d'une figure d'attaque sont donc bien constituées par des plans {110}. La figure 4 montre l'évolution de la forme lorsqu'on parcourt le triangle stéréographique.

Pour conclure, il convient de souligner que les plans cristallographiques qui limitent les figures de corrosion sont dans le cas présent, ceux de plus grande densité atomique du fer α pour lesquels l'énergie libre superficielle est la plus faible.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) F. Osmond et G. Cartaud, *Rev. Metall.*, 3, 1906, p. 669.
(2) A. Portevin, *Rev. Metall.*, 20, 1923, p. 381.
(3) Ch. S. Barret et L. M. Levenson, *Trans. A. I. M. E.*, 137, 1940, p. 76.
(4) C. Benedicks, *J. Iron Steel Inst.*, 77, 1908, p. 153.
(5) S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 23, n° 1, 1950, p. 237-239.
(6) D. W. Smith et R. F. Mehl, *Metals and Alloys*, 4, 1933, p. 31.
(7) J. Bardolle et J. Moreau, *Comptes rendus*, 228, 1954, p. 1416.
(8) Ce dernier métal nous a été fourni par l'American Iron and Steel Institute.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-La-Source, Loiret.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation des bicyclo-[n.1.0]-alcanes.*

Note (*) de MM. **Chistian Pinazzi, Jean-Claude Brosse, Jean Brossas** et **Alain Pleurdeau**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le but d'introduire dans les chaînes macromoléculaires de grands cycles hydrocarbonés, nous avons tenté la polymérisation de quelques bicyclo-[n.1.0]-alcanes à grand cycle par des initiateurs du type acide de Lewis et obtenu des oligomères dont la structure implique l'ouverture préalable du cycle tricentrique. D'autre part, des analogies structurales avec les oligomères provenant de la polymérisation des méthylènecycloalcanes ([1]) ont été mises en évidence.

La polymérisation cationique par ouverture de cycles à trois carbones a déjà été envisagée par Tipper et Walker [([2]), ([3])] sur le cyclopropane lui-même. Ces auteurs pensent que la polymérisation procède par un mécanisme de propagation de chaîne analogue à celui issu d'un complexe π se réarrangeant en carbocation comme dans la polymérisation d'oléfines

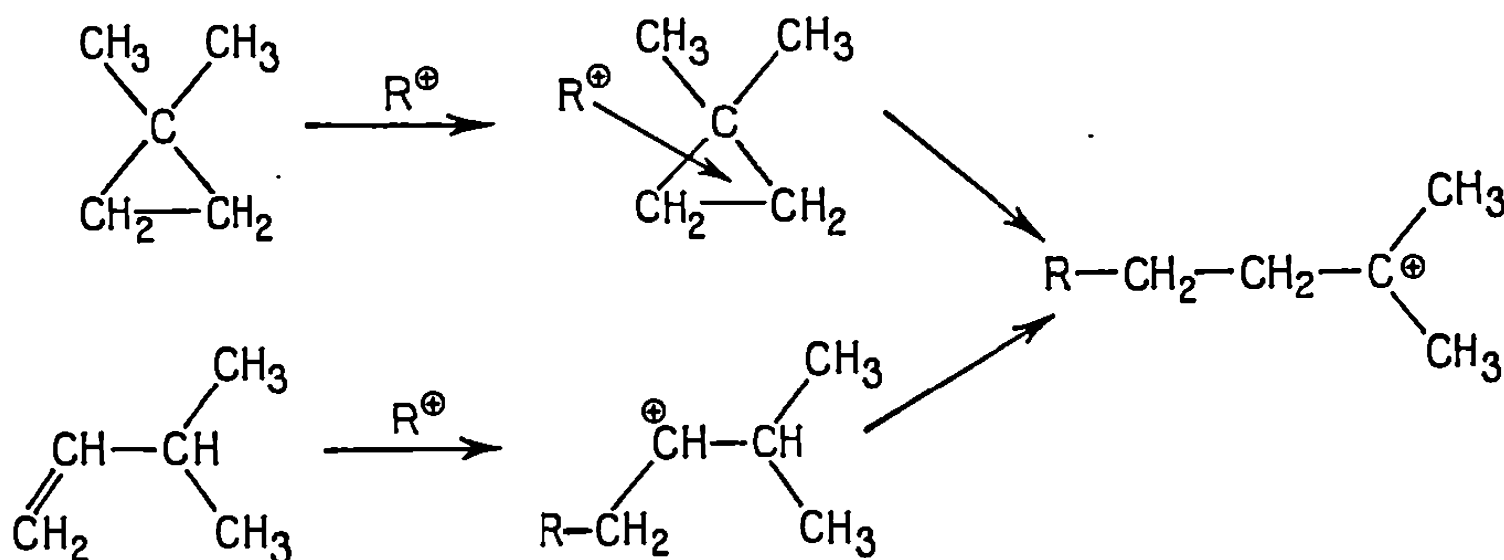


Fig. 1.

par les catalyseurs de Friedel et Crafts. Ceci a été confirmé par Ketley ([4]) qui, lors de la polymérisation du gem-diméthylcyclopropane a obtenu des résultats identiques à ceux de la polymérisation du méthyl-3 butène-1 (*fig.* 1). En effet, le motif possédant le site actif engendré par l'ouverture du diméthylcyclopropane a une structure semblable à celle issue du méthyl-3 butène-1 après transfert d'ion hydrure. Cependant, les travaux sur la polymérisation de l'isopropylcyclopropane ([5]) ont permis de conclure, que, si la théorie de la propagation de chaîne par complexe π pouvait être retenue, le site actif ne pouvait pas être assimilé au carbocation issu de l'action des acides de Lewis sur les liaisons π. Les études de structure sur l'oligomère obtenu font apparaître en effet des groupements isopropyliques impliquant dans l'étape de propagation, l'existence d'un carbocation secondaire et excluant le transfert d'ion hydrure.

Les bicyclo-[5.1.0]-octane, [6.1.0]-nonane et [10.1.0]-tridécane ont été synthétisés à partir des cycloalcènes correspondants par la procédure

de Simmons et Smith ([6]), avec des rendements compris entre 35 et 75 %. Ils ont été polymérisés en tube scellé avec le chlorure de méthylène comme solvant, la concentration en monomère étant de l'ordre de 50 %; les températures réactionnelles étaient échelonnées entre 20 et 80°C, les initiateurs étant (BF_3, Et_2O), $TiCl_4$ ou $SnCl_4$; les durées de polymérisation variaient de 72 à 180 h. En dépit de nombreux essais effectués dans des conditions différentes, nous n'avons pu obtenir que des oligomères de très faible degré de polymérisation (de 2 à 4 en moyenne). Toutefois, dans certains cas, les taux de conversion ont été relativement élevés (60 %).

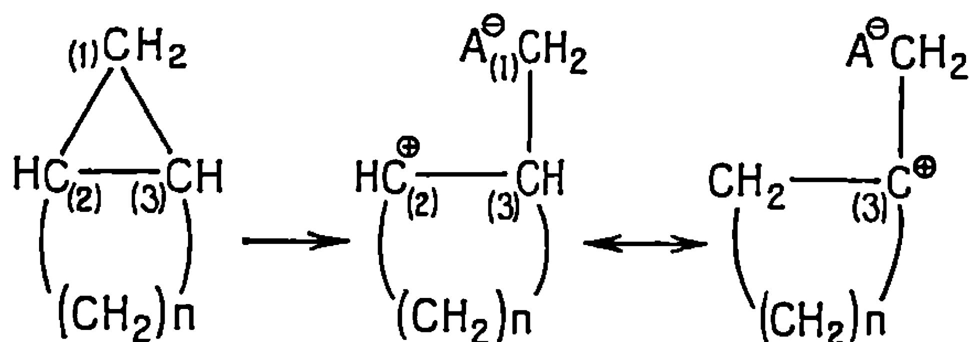


Fig. 2.

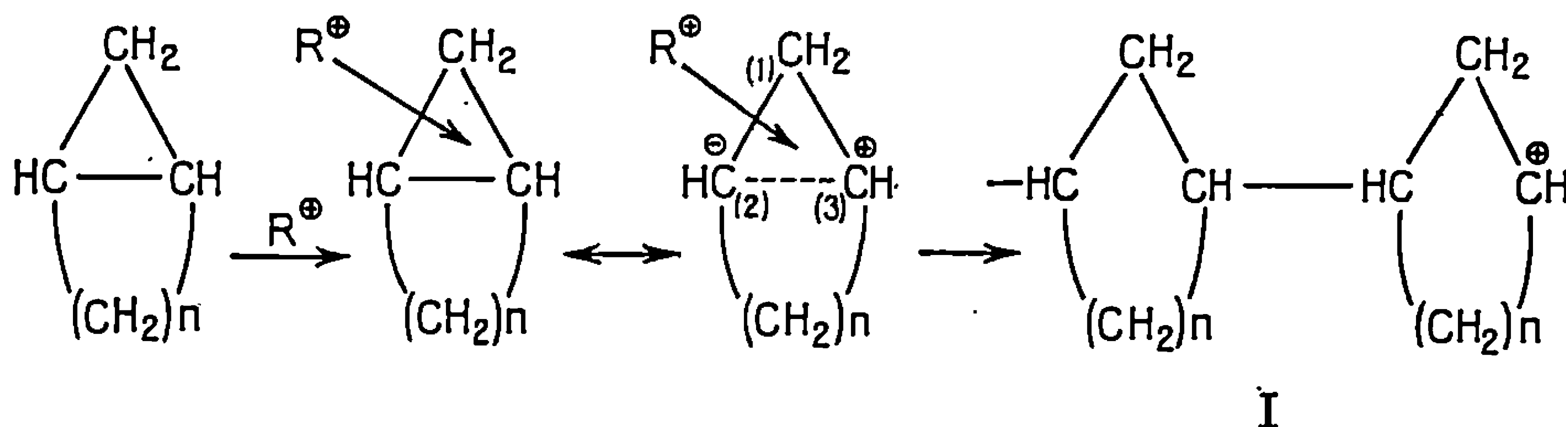


Fig. 3.

Dans toutes les expériences réalisées, la spectroscopie infrarouge a fait apparaître en plus des bandes d'absorption habituelles à 2 920, 2 950 et 1450 cm^{-1} des $—CH_2—$ et $—CH—$ cycliques, une bande à 1375 cm^{-1} caractéristique du groupement méthyle. La R. M. N. confirme bien ce résultat avec l'apparition d'un signal à $\delta = 1{,}4.10^{-6}$, pour les protons du cycle et à $\delta = 0{,}82.10^{-6}$ pour ceux des groupes CH_3; de plus, elle donne des signaux caractéristiques des protons vinyliques et méthyliques sur double liaison carbone-carbone qui peuvent être attribués aux extrémités de chaîne, en particulier dans le cas des oligomères de plus faible degré de polymérisation. Cette polymérisation des bicyclo-[*n*.1.0]-alcanes procède donc par ouverture du cycle tricentrique de telle sorte que la structure obtenue comporte un méthyle par « unité monomère ».

Nous avons tenté de proposer un mécanisme de polymérisation qui conduise à une structure de l'oligomère obtenu et qui soit en accord avec les données spectrales. L'initiation, sous l'action du catalyseur de Friedel et Crafts implique la rupture du cycle triangulaire au niveau de la liaison

non commune aux deux cycles (*fig.* 2). L'apparition de la charge positive sur le carbone secondaire $C_{(2)}$ entraîne un transfert d'ion hydrure [7] et formation du site actif sur le carbone tertiaire $C_{(3)}$; cette hypothèse est la seule qui conduit à reconnaître l'existence des groupes méthyles détectés.

En ce qui concerne le mécanisme de propagation qui serait analogue à celui signalé par Tipper et Walker (complexe π), il convient d'envisager deux cas possibles (*fig.* 3 et 4).

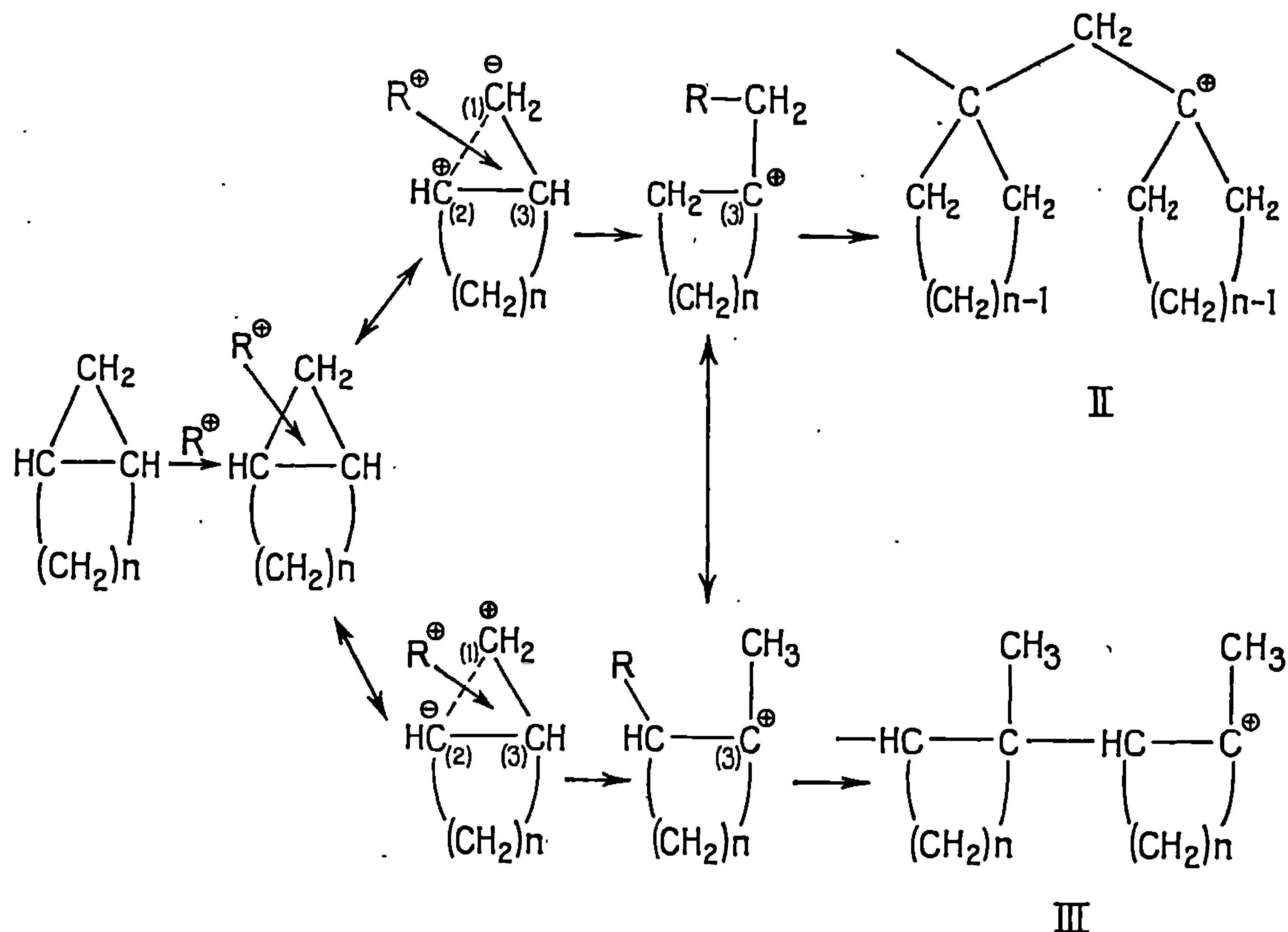


Fig. 4.

1. La coupure de la liaison commune aux deux cycles (entre $C_{(2)}$ et $C_{(3)}$), avec apparition d'une charge négative et d'une charge positive sur ces deux carbones, ne peut être retenue (*fig.* 3), puisqu'elle ne peut donner lieu à la formation de groupes méthyles latéraux [structure (I)].

2. La coupure d'une liaison non commune aux deux cycles, entre $C_{(1)}$ et $C_{(2)}$ par exemple (*fig.* 4), entraîne la formation d'un carbocation primaire sur $C_{(1)}$ ou secondaire sur $C_{(2)}$ se réarrangeant en carbocation tertiaire sur $C_{(3)}$ par transfert d'ion hydrure. Le mécanisme proposé conduit à des structures analogues à celles obtenues lors de la polymérisation des méthylènecycloalcanes que nous décrivons dans un autre travail [1]. Dans cette hypothèse, il est possible de distinguer deux cas : un polymère dont la structure (II) serait celle attendue lors de la polymérisation des méthylènecycloalcanes et qui ne peut être retenue par

suite de l'absence de méthyles latéraux; un polymère de structure (III) qui confirmerait l'emplacement préférentiel de la charge négative sur le carbone $C_{(2)}$ du cycle. Ce dernier cas expliquerait bien l'étape d'arrêt qui se produit rapidement par déprotonation du carbone voisin du site actif, pour les raisons d'ordre structural exposées dans un autre travail [1]. Les produits obtenus seraient donc les polymères théoriques des méthyl-1 cycloalcènes isomères des bicycloalcanes considérés. Les études relatives à l'isomérisation des bicyclo-[*n*.1.0]-alcanes en méthyl-1 cycloalcènes [([8]) à ([12])] confirment ce point de vue. Les conclusions des études spectroscopiques signalées précédemment permettent de dire que la structure (III) est la plus probable.

En conclusion, la polymérisation cationique de bicyclo-[*n*.1.0]-alcanes procède par ouverture du cycle tricentrique et conduit à des oligomères de structures identiques à celles des composés issus de la polymérisation des méthylènecycloalcanes et des méthyl-1 cycloalcènes correspondants.

(*) Séance du 18 décembre 1967.
(1) C. Pinazzi et J.-C. Brosse, *Comptes rendus* (à paraître).
(2) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 179.
(3) C. F. H. Tipper et D. A. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1352.
(4) A. D. Ketley, *J. Polym. Se.*, B 1, 1963, p. 313.
(5) W. Naegele et H. Haubenstock, *Tetrahedron Letters*, 48, 1965, p. 4283.
(6) (*a*) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4256; (*b*) E. Le Goff, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2048.
(7) J. P. Kennedy et R. M. Thomas, *Makrom. Chem.*, 53, 1962, p. 28.
(8) R. T. Lalonde, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2275.
(9) R. T. Lalonde et L. S. Forney, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2911.
(10) R. T. Lalonde et L. S. Forney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3767.
(11) A. C. Cope et G. L. Woo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3601.
(12) A. C. Cope et J. K. Hecht, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1780.

(*Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire, C. S. U., route de Laval, Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation des bi-indényles* [1]. *Préparation et polymérisation cationique du bromo-7-indène et du bi-indényle*-6.6'. Note (*) de MM. **Ernest Maréchal** et **Philippe Caillaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromo-7 indène et le bi-indényle-6.6' ont été préparés et polymérisés cationiquement.

Depuis 1964 nous avons entrepris l'étude de la polymérisation et de la copolymérisation cationiques des bi-indényles [[2] à [5]]. Jusqu'ici notre étude s'est limitée aux bi-indényles liés par le noyau pentagonal. Ce sont les seuls qui ont d'ailleurs été isolés.

Nous nous sommes proposé d'étudier la polymérisation des bi-indényles liés par le cycle phényle. Il résulte de notre étude que, tout au moins pour le bi-indényle-6.6', les difficultés de synthèse sont considérablement plus grandes que pour les précédents. Ceci ne nous a permis de travailler que sur de très petites quantités de produit.

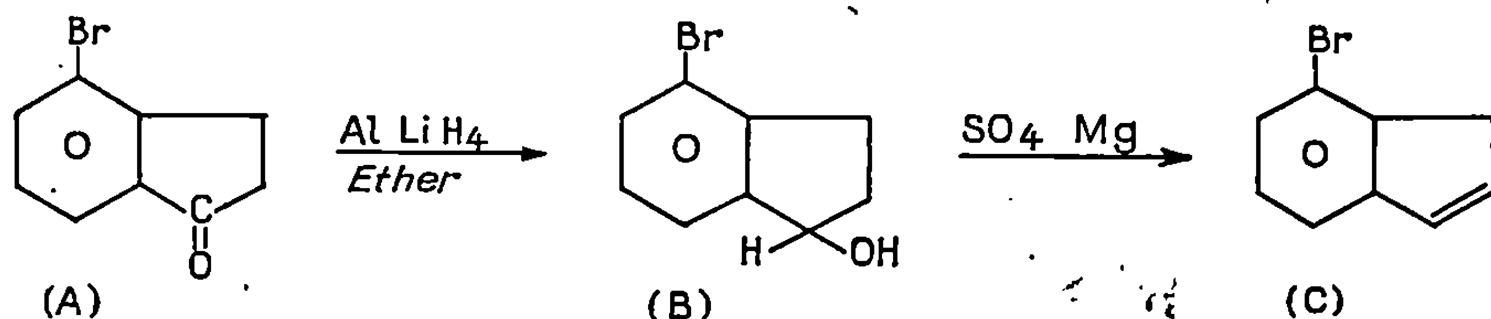
Deux voies ont été choisies pour aboutir au bi-indényle-6.6'.

— Préparation de la bromo-4 indanone et du bromo-7 indène, suivie d'essais de duplication des noyaux indényles par élimination du brome.

— Préparation du bi-indanyle-5.5' dione-1.1' réduction en bi-indanyle-5.5' diol et déshydratation en bi-indényle-6.6'.

Seule, la deuxième méthode a permis d'aboutir au bi-indényle-6.6'; cependant, la première nous a amenés à synthétiser le bromo-7 indène, qui semble avoir été identifié dans un mélange [6] et à étudier sa polymérisation.

1. Préparation et polymérisation du bromo-7 indène. — Le bromo-7 indène a été préparé à l'aide des réactions suivantes :



La bromo-4 indanone isolée par Miersch [7] a été préparée suivant la méthode utilisée par Carlos de Corral [8] et Fieser [9]. La réduction a été faite suivant la technique de Nystrom et Brown, l'indanol obtenu a déjà été isolé par Tamayo et Robles [6]. Le bromo-7 indène a été obtenu par distillation de (B) sous pression réduite et sur sulfate de magnésium.

Rdt 80 %; liquide incolore, n_D^{25} 1,6078.

Analyse : C^9H_7Br calculé %, C 55,38; H 3,59; trouvé %, C 55,4; H 3,6.

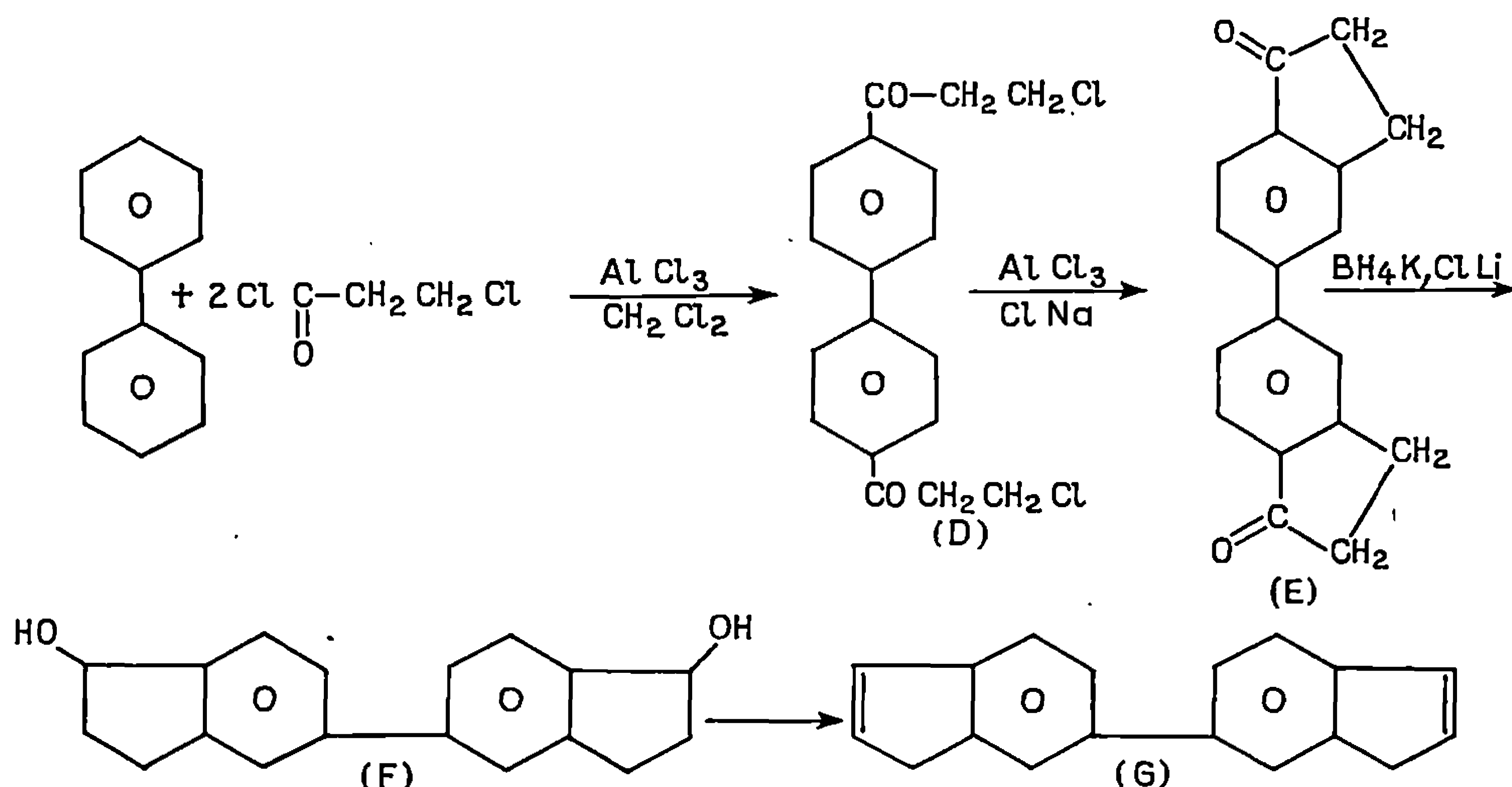
Les spectres de résonance magnétique nucléaire de (A), (B) et (C) ne semblent pas avoir été publiés, nous les avons enregistrés en utilisant le deutériochloroforme comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne; les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million.

	Protons éthyléniques.	CH_2.	CH.	Protons éthyléniques.
(A)...........	7,1–7,9	2,5–3,2	–	–
(B)...........	7 –7,5	2,7–3,2	5,5–5,3 (triplet)	–
(C)...........	6,9–7,4	3,15	–	6,3 et 7,85

Tous les essais de dimérisation de la bromo-4 indanone et du bromo-7 indène ont échoué.

Le bromo-7 indène a été polymérisé suivant la technique de Sigwalt [10]. Les polymérisations ont été faites dans le chlorure de méthylène à — 70° avec une concentration en monomère égale à $1,5.10^{-2}$ mole/l et un temps de contact de 5 mn. La viscosité intrinsèque la plus élevée a été obtenue pour $[TiCl_4] = 0,02$, exprimée en 100 ml/g et mesurée à 25° elle vaut 0,1. Le rendement est de 80 %. Le polymère se fluidifie entre 250 et 260°.

2. Préparation et polymérisation du bi-indényle-6.6'. — La méthode est décrite par l'ensemble des réactions ci-dessous :



Accessoirement il se forme en même temps que (D) le dérivé monosubstitué :

(D')



Aucun des composés (D), (D'), (E), (F) et (G) ne semble avoir été isolé précédemment.

a. Bis-chlorométhylacétyl-4.4′ diphényle (D). — A une suspension de 110 g de chlorure d'aluminium dans 250 ml de chlorure de méthylène, on ajoute très lentement une solution de 60 g de chlorure de chloro-3 propanoyle dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis une solution de 21 g de diphényle dans 75 ml de chlorure de méthylène. On abandonne 2 h à froid, puis on porte au reflux du chlorure de méthylène pendant 12 h. Après hydrolyse acide et décantation de la phase organique, on obtient une huile qui, reprise par l'acétone, est cristallisée. Aucun autre produit n'a pu être extrait, les résidus sont formés de phases huileuses impurifiables. Le spectre de résonance magnétique nucléaire (*voir* plus loin) montre, sans équivoque, qu'il s'agit du dérivé *p*, *p′*.

Rdt 50 % (F 162°) (benzène).

Analyse : $C_{18}H_{16}O_2Cl_2$, calculé %, C 64,96; H 4,86; trouvé %, C 64,7; H 4,8.

Le spectre d'absorption infrarouge montre à 1605 cm^{-1} un pic intense dû au carbonyle.

b. Chlorométhylacétyl-4 diphényle (D′). — Les premières synthèses de (D) faites à une température trop basse avaient amené la formation d'un mélange de (D) et (D′). (D′) peut être obtenu seul, si dans le même ordre que précédemment, on traite à température ambiante pendant 1 h, 65 g de Cl_3Al et 27 g de chlorure de chloro-3 propanoyle par 21 g de diphényle.

Rdt 90 % (F 121°) (méthanol).

Analyse : $C_{15}H_{13}OCl$, calculé %, C 73,6; H 5,32; trouvé %, C 73,5; H 5,3.

Divers essais de cyclisation de (D′) ont abouti à des résinifications.

c. Bi-indanyle-5.5′ dione-1.1′ (E). — On traite durant 15 mn à 180°, 20 g de D par un mélange fondu, chlorure d'aluminium (400 g) chlorure, de sodium (60 g). Après hydrolyse, le produit marron obtenu est repris par l'acide acétique bouillant et extrait au benzène.

Rdt 75 % (F 212°) (benzène).

Analyse : $C_{18}H_{14}O_2$, calculé %, C 82,5; H 5,35; trouvé %, C 82,4; H 5,2.

Le spectre d'absorption infrarouge montre un pic dédoublé du C=O à 1700-1710 cm^{-1}.

d. Bi-indanyle-5.5′ diol-1.1′ (F). — (E) a été réduit par le mélange équimoléculaire chlorure de lithium, hydroborure de potassium dans le tétrahydrofuranne.

Rdt 70 % (F 210°) (acétone).

Analyse : $C_{18}H_{18}O_2$, calculé %, C 81,21; H 6,76; trouvé %, C 81,4; H 6,7.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de (F) n'a pu être enregistré, le composé étant insoluble dans les solvants utilisables. Le spectre d'absorption infrarouge montre un massif dû aux OH vers 3 300 cm^{-1}, le pic du carbonyle a totalement disparu.

e. Bi-indényle-6.6′ (G). — La déshydratation de (F) s'est avérée extrêmement difficile. Tous les déshydratants acides polymérisent (G), les autres sont inefficaces. Seule, la déshydratation thermique a permis d'avoir de petites quantités d'hydrocarbure avec un rendement extrêmement faible. Analyse : $C_{18}H_{14}$, calculé %, C 93,87; H 6,13; trouvé %, C 93,6; H 6,3.

Spectres de résonance magnétique nucléaire de (D), (D′), (E), (F) et (G).

	Protons aromatiques.	CH_2.	Protons éthyléniques.
(D)…………	7,6 –8,2	3,3 –4,2	–
(D′)………	7,2 –8,1	3,3 –4	–
(E)…………	7,5 –8,5	2,55–3,4	–
(G)…………	7,35–8	3,4	6,45–6,55 et 6,80–7,05

Tous les essais de polymérisation faits dans les mêmes conditions que pour l'indène (9) ont amené la formation de polymères infusibles et insolubles.

(*) Séance du 3 janvier 1968.

(1) Voir *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071, 1075, 3487 et 1967, p. 2954.

(2) E. Maréchal et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071.
(3) E. Maréchal et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1075.
(4) E. Maréchal, C. Bit et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3487.
(5) E. Maréchal et A. Lepert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2954.
(6) L. Tamayo et D. Robles, *Anales Réal Soc. España fis y quim.*, 52 B, 1956, p. 117-122.
(7) W. Miersch, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 2110.
(8) C. de Corral, *Revista de la Real Academia de Ciencias*, 51, 1957, p. 103.
(9) Fieser et Seligmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2174.
(10) P. Sigwalt, *J. Pol. Sc.*, 52, 1961, p. 15.

(*I. N .S. de Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du mécanisme de déshydratation du chromate de calcium monohydraté.* Note (*) de M. **Jacques Moreau** et Mmes **Denise Delafosse** et **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chromate de calcium monohydraté $CaCrO_4, H_2O$, préparé selon la méthode préconisée par Mylius et Wrochem [1] cristallise dans le système orthorhombique.

L'étude de sa stabilité thermique, sous pression de vapeur d'eau contrôlée et de sa cinétique de déshydratation furent effectuées dans une thermobalance du type MacBain [2].

Le monohydrate est capable de fixer dans le domaine pression-température voisin de la courbe de vaporisation de l'eau (*fig.* 1) et sans qu'il se produise de modification de son réseau cristallin, 0,4 mole d'eau non stœchiométrique (isostère 1).

Le départ de l'eau de structure s'effectue irréversiblement le long de la courbe *a* de la figure 1 obtenue en effectuant une montée linéaire de température de 2°C/h. La diffraction des rayons X couplée à l'analyse thermique différentielle [3] montre que la modification structurale liée à cette déshydratation s'effectue progressivement et complètement durant le développement du pic enthalpique (enregistrement *b* et *c*, *fig.* 1). Une certaine quantité d'eau résiduelle (0,2 mole par mole de chromate), demeure sous une forme encore indéterminée dans le réseau cristallin dont le diffractogramme ne révèle que les raies de la phase anhydre.

L'étude cinétique montre que les courbes d'avancement $\xi = f(T)$ de la déshydratation jusqu'à 0,2 mole d'eau par mole d'hydrate ont une allure sigmoïde. La vitesse absolue de réaction dépend de la granulométrie et, par conséquent, de la surface spécifique de l'échantillon. Par contre, la pression de vapeur d'eau paraît sans influence sur la vitesse globale de la réaction dans l'intervalle compris entre 10^{-3} et 150 torr.

La position du point d'inflexion des courbes $\xi = f(T)$, correspondant au maximum de vitesse, dépend de la granulométrie et de la géométrie des cristallites initiaux.

Ce fait nous a conduits à entreprendre deux études parallèles dont l'une fut effectuée sur une poudre constituée de grains de diamètre compris entre 37,5 et 40 μ, l'autre sur des monocristaux. Pour les échantillons pulvérulents, le point d'inflexion est situé au degré d'avancement $\xi_i = 0,25$. L'énergie d'activation déduite de la vitesse instantanée est constante et égale à environ 29 kcal. Dans le cas des monocristaux, le point d'inflexion se situe au degré d'avancement $\xi_i = 0,5$. La valeur de l'énergie d'activation, obtenue comme précédemment à partir de la vitesse instantanée, est d'environ 30 kcal.

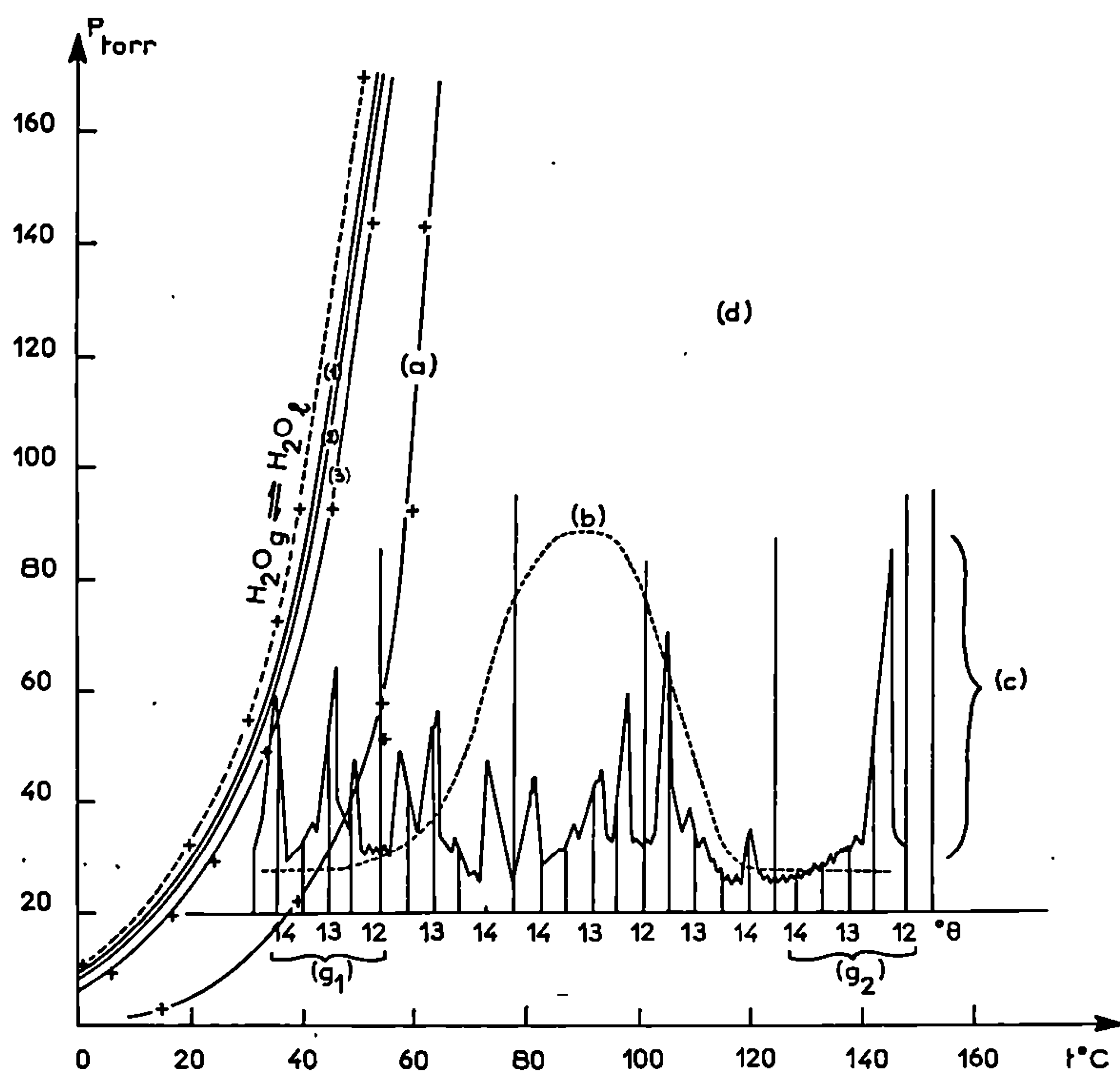


Fig. 1.

Dans les deux cas, les courbes de marche globale de la réaction en fonction du temps à température et pression constantes sont correctement représentées à partir du degré d'avancement $\xi = 0,2$ par la loi cinétique obtenue par K. L. Mampel ([4]) en tenant compte des hypothèses suivantes :

1. La vitesse de germination limitée à des sites de germination potentielle en surface obéit à une loi de la forme

$$\frac{dN_{(t_0)}}{dt_0} = k_1 N_0 (1 - \xi).$$

2. La vitesse radiale de croissance est constante.

3. Le rayon des particules sphériques R_0 est grand devant $k_2 t$. On obtient alors l'expression suivante :

$$\frac{k_2 t}{R_0} = 1 - \sqrt[3]{1 - \xi}.$$

Ceci suppose qu'à partir de l'avancement considéré ($\xi > 0,2$), le nombre de germes superficiels formés est suffisamment grand pour conduire finalement à la création d'un interface homothétique de la géométrie extérieure du solide initial et dont la progression est linéaire en fonction du temps (hypothèse 2).

Des expériences complémentaires nous ont permis de justifier l'interprétation de nos résultats par la loi cinétique de K. L. Mampel. Des

mesures de surface BET à adsorption au krypton effectuées avant et après la déshydratation indiquent une faible augmentation de la surface spécifique, ce qui est compatible avec le mécanisme proposé.

L'étude au microscope optique et au microscope électronique de la surface extérieure et de celle des coupes cristallines permet de suivre, d'une part, le recouvrement progressif du cristal par apparition superficielle et croissance des germes, recouvrement qui est total au point d'inflexion et également la progression de cet interface au sein du cristal

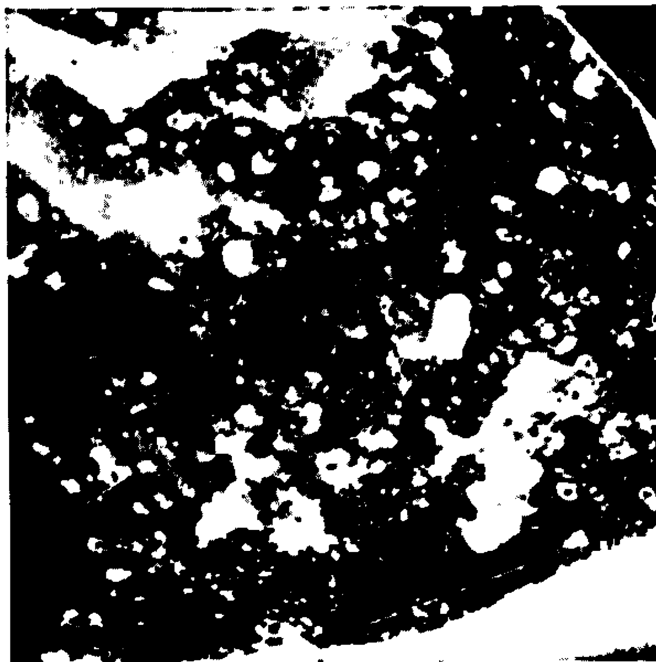


Fig. 2.

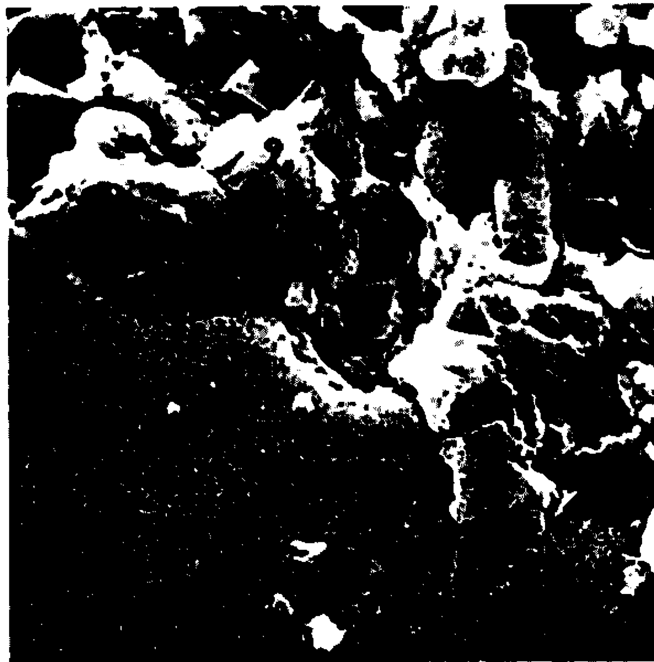


Fig. 3.

monohydraté dont la forme reste toujours homothétique de la forme initiale. La figure 2 montre l'état de surface du cristal d'hydrate au degré d'avancement 0,05 et la figure 3 un détail de l'interface observé sur une coupe cristalline.

En outre, ces observations mettent en évidence la nature perméable de la couche de chromate anhydre formée, ce qui permet un écoulement rapide de la vapeur d'eau et rend compte de l'indépendance de la vitesse globale de la déshydratation vis-à-vis de la pression de vapeur d'eau.

L'ensemble de cette étude inscrit, par conséquent, le phénomène dans le cadre d'un processus germination-croissance du type théoriquement développé par K. L. Mampel.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) MYLIUS et WROCHEM, *Abh. Phys. Techn. Reichanst.*, 3, 1900, p. 462.

(2) F. LAVANANT, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.

(3) N. GÉRARD, *Thèse de Docteur ès sciences*, Dijon, 1967.

(4) K. L. MAMPEL, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43 et 235.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la forme de basse température de l'oxyde double* $ThTi_2O_6$. Note (*) de Mme **Odette Loye**, M. **Pierre Laruelle** et Mlle **Andrée Harari**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de $ThTi_2O_6$, préparés vers 1200° sont monocliniques : $a = 10,808$ Å, $b = 8,580$ Å, $c = 5,196$ Å, $\beta = 115°15'$, Z = 4. Groupe spatial C 2/c. Les positions des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique sont indiqués, à la précision de R = 0,045. L'organisation générale de la structure est analogue à celle de la forme stable à haute température.

L'oxyde double $ThTi_2O_6$ existe sous deux formes allotropiques : la forme α stable au-dessous de 1300°, la forme β stable au-dessus de cette température [1]. Des cristaux de la forme α sont obtenus par un procédé dérivant de la méthode des flux [2].

Ces cristaux, en forme d'aiguilles allongées suivant [001] se prêtent bien à la détermination de la structure par la diffraction des rayons X.

La maille élémentaire est monoclinique, de dimensions :

$$a = 10,808 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad b = 8,580 \pm 0,002 \text{ Å},$$
$$c = 5,196 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad \beta = 115°15' \pm 05'.$$

Z = 4 masses formulaires par maille. Densité théorique :

$$d = 6,462 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3.$$

Les extinctions systématiques sont caractéristiques des groupes d'espace Cc et C 2/c. Nous avons commencé par utiliser le groupe centrosymétrique C 2/c, dans lequel, finalement, la structure a pu être affinée.

Les intensités de 536 réflexions ont été enregistrées par la méthode de Weissenberg avec les raies K_α du molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å), en équi-inclinaison. Ces intensités intégrées ont été mesurées au densitomètre et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption.

L'interprétation d'une projection de la fonction de Patterson parallèlement à l'axe [001] a permis de déterminer les coordonnées atomiques du thorium. Celles des atomes de titane ont été obtenues à partir d'une projection de la densité électronique réalisée selon la méthode de l'atome lourd au photosommateur de von Eller.

L'affinement de la structure effectuée par le programme de W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy [3] a d'abord porté sur les coordonnées des atomes de thorium et de titane et sur leur facteur d'agitation thermique. A ce stade la valeur du facteur

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

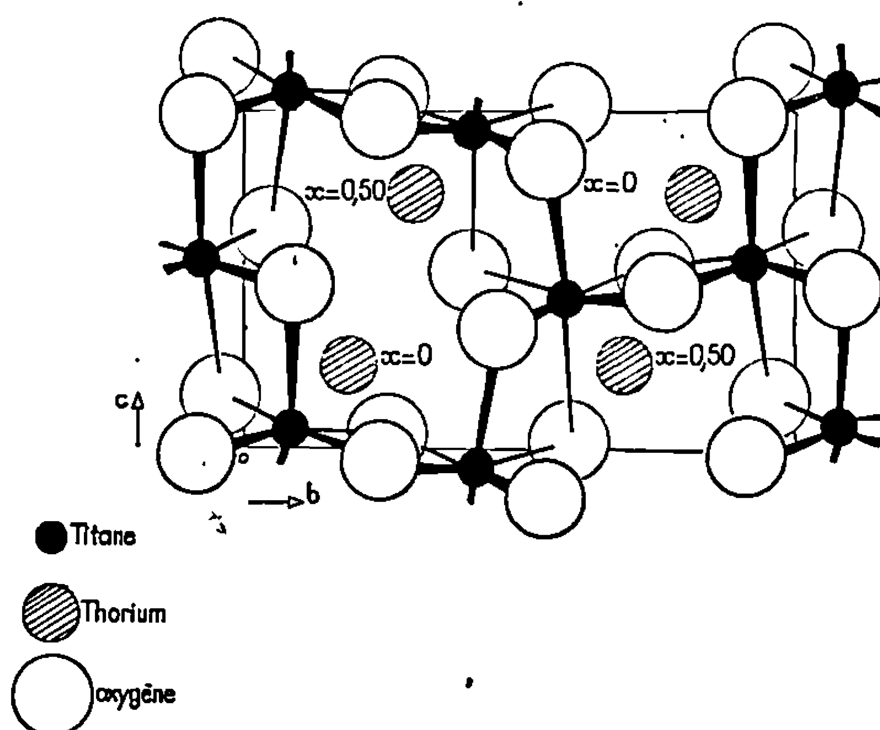
calculée avec les 536 réflexions observées était égale à 0,115.

Une synthèse de Fourier à trois dimensions avec les valeurs ($F_o - F_c$) et les phases calculées avec les atomes de métal a mis en évidence un nombre de pics positifs bien localisés, en nombre égal au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la maille. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique de tous les atomes a bien convergé et a donné un facteur R égal à 0,045.

Dans le tableau I sont indiqués les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique. Ceux-ci sont les coefficients β_{ij} introduits dans l'expression :

$$\exp(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl).$$

Seul le thorium est en position particulière (4 *e*), sur l'axe de symétrie. Tous les autres atomes sont en position générale.



$ThTi_2O_6$: Disposition des atomes contenus dans la moitié de la maille, entre les plans $x = 0$ et $x = 0,50$. Les atomes de thorium ont pour cote : $x = 0$ et $x = 0,50$; les atomes de titane, $x = 0,23$ et $x = 0,27$. Les atomes d'oxygène, en trait fin, ont une cote $x = 0,138$, en trait fort $x = 0,362$. Ces coordonnées sont exprimées en fractions du paramètre *a*.

Le trait dominant de la structure est l'alternance de plans d'ions oxygène entre lesquels s'intercalent les ions métalliques. Entre les deux premiers plans, distants de 2,2 Å se placent les ions titane. Les ions thorium se trouvent entre le deuxième et le troisième plan qui sont éloignés de 2,7 Å. Ces plans se répètent ainsi à des distances alternées de 2,2 et 2,7 Å. Dans les plans, les ions oxygène sont à des distances comprises entre 2,65 et 3 Å.

Un ion titane est lié à 6 atomes d'oxygène, formant un octaèdre déformé. Les distances Ti-O sont comprises entre 1,87 et 2,04 Å. Elles sont voisines de la somme des rayons ioniques de Ti^{4+} (0,60 Å) et O^{2-} (1,35 Å) [4]. Les octaèdres TiO_6 dont les ions oxygène appartiennent à deux plans distants de 2,2 Å, sont liés entre eux par trois arêtes communes. Les plus

TABLEAU I.

Atome.	x,	y,	z,
Th.	0,0	0,191	0,250
Ti.	0,230	0,417	0,940
O_1.	0,139	0,589	0,028
O_2.	0,139	0,256	0,030
O_3.	0,136	0,957	0,151

Atome.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
Th.	0,000 93	0,001 71	0,003 84	0	0,000 07	0
Ti.	0,001 75	0,002 44	0,009 37	0,000 20	0,000 73	0,000 02
O_1.	0,004 89	0,003 71	0,003 36	0,001 71	0,002 35	—0,000 67
O_2.	0,003 61	0,002 08	0,010 57	—0,002 26	0,003 41	—0,001 97
O_3.	0,004 00	0,003 12	0,011 36	—0,004 44	—0,001 07	—0,000 93

courtes distances O—O (2,58 et 2,59 Å) s'observent dans ces arêtes mises en commun.

Les ions thorium sont de même hexacoordinés. Les distances Th-O égales à 2,28, 2,36 et 2,45 Å sont compatibles avec la somme des rayons ioniques de Th^{4+} (1,10 Å) et O^{2-} (1,35 Å) [4]. Deux autres atomes d'oxygène sont situés à 2,69 Å de chaque ion thorium et ne sont vraisemblablement pas liés.

Cette structure montre globalement un arrangement analogue à celui de la forme de haute température étudiée par R. Ruh et A. D. Wadsley [5].

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) M. PEREZ Y JORBA, H. MONDANGE et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 79.
(2) A. HARARI, J. THERY et R. COLLONGUES, *Revue des Hautes températures et réfractaires*, 4, n° 3, 1967, p. 207.
(3) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LÉVY, *A Fortran Cristallographie Least-squares program*, Oak Ridge National Laboratory, 1962.
(4) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 1, 1re éd., Interscience Publishers.
(5) R. RUH et A. D. WADSLEY, *Acta Crystallographica*, 21, 1966, p. 974.

(*Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e
et Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.,
Laboratoire des Hautes Températures
de la Faculté des Sciences de Paris,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Identification par diffraction des rayons X des phases cristallisées observées lors de la déshydratation du sulfate d'indium. Relation d'isotypie dans la série des sulfates trivalents anhydres.* Note (*) de Mme **Aline Thrierr-Sorel** et M. **André Roux**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de la déshydratation du sulfate d'indium en $(11 + x) H_2O$ chaque phrase a été isolée et identifiée aux rayons X par la méthode des poudres. Seuls, les hydrates en 11 et $5 H_2O$ sont cristallisés. Nos résultats, comparés à ceux obtenus précédemment, pour l'aluminium, le chrome, le gallium nous montreront que seul, le sulfate anhydre est isotype des sulfates précédents.

L'étude thermodynamique [(1), (2)] du phénomène de déshydratation-réhydratation des sulfates d'indium hydratés et anhydre a montré l'existence de deux phases en 11 et $5 H_2O$ qui peuvent être conservées dans les conditions ambiantes. Ces phases ont été caractérisées par diffractométrie X à l'aide du rayonnement K_α du cuivre.

Nous avons tout d'abord vérifié que les diagrammes des sulfates d'indium en $(11 + x) H_2O$ présentent les mêmes raies que celui de la phase en $11 H_2O$. Toutefois, l'intensité des pics décroît quand la teneur en eau du sel augmente, ce qui est dû au caractère hygroscopique de ce sel.

Les distances interréticulaires d_{hkl} caractérisant les hydrates en 11 et $5 H_2O$ sont consignées dans le tableau I. On remarque que les diffractogrammes de ces deux sels ont un certain nombre de raies communes et que l'intensité relative de ces pics est peu modifiée lors du passage d'une phase à l'autre.

Le tracé des courbes isobares ayant d'autre part montré la présence de points d'inflexion au niveau des degrés d'hydratation 7 et $4 H_2O$, nous avons vérifié, par analyse aux rayons X qu'il s'agissait en fait, dans chacun de ces deux cas, d'un mélange de phases : hydrates en 11 et $5 H_2O$ pour le premier, hydrate en $5 H_2O$ et anhydre pour le second.

Signalons également que les échantillons ayant une teneur en eau inférieure à $4 H_2O$ sont amorphes aux rayons X. Toutefois, la phase anhydre est à nouveau cristallisée et les espacements d_{hkl} sont donnés dans le tableau II. Ces valeurs sont très voisines de celles déduites des spectres des sulfates de gallium, chrome, aluminium et fer anhydres.

La structure du sulfate de fer anhydre trivalent étant connue (3), cette analogie nous a permis de déterminer les paramètres absolus de la maille du sulfate d'indium $In_2(SO_4)_3$ qui cristallise dans le système rhomboédrique :

$$a = 9{,}054 \text{ Å}, \qquad \alpha = 55^\circ 53',$$

TABLEAU I.

$In_2(SO_4)_3, 11H_2O$.		$In_2(SO_4)_3, 5H_2O$.	
$\frac{I}{I_0}$.	d_{hkl}.	$\frac{I}{I_0}$.	d_{hkl}.
–	–	90	7,74
55	6,19	–	–
100	6,00	–	–
85	5,65	–	–
50	5,47	–	–
–	–	60	5,35
45	5,17	–	–
85	4,99	80	5,00
–	–	90	4,92
50	4,82	90	4,81
85	4,65	100	4,64
45	4,52	–	–
60	4,27	60	4,27
40	4,12	–	–
–	–	75	4,035
50	3,995	–	–
–	–	85	3,955
75	3,90	–	–
25	3,51	65	3,55
65	3,41	45	3,41
15	3,27	40	3,27
25	3,19	–	–
30	3,16	35	3,15
55	3,13	–	–
45	3,09	–	–
30	3,01	35	3,03
20	2,89	45	2,88
25	2,83	40	2,85
30	2,76	30	2,81
15	2;71	15	2,70
35	2,625	–	–
35	2,605	–	–
40	2,585	–	–
20	2,50	10	2,50
30	2,45	25	2,42
20	2,405	30	2,40

ce qui conduit aux paramètres suivants en symétrie hexagonale :

$$a = 8,486\ \text{Å}, \qquad c = 22,845\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 2,692.$$

Dans une Note précédente [4], nous avons montré l'isotypie des sulfates d'aluminium, de gallium, de chrome et de fer. A cette série, nous ajouterons donc le sulfate d'indium. Toutefois, le rayon ionique de l'indium (0,81 Å) s'écarte notablement du rayon des autres cations cités et c'est vraisemblablement pour cette raison que les hydrates du sulfate d'indium ne sont pas isotypes des autres sulfates hydratés de cette série.

Il est à noter que pour ces sulfates. le paramètre de la maille rhomboédrique croît en même temps que le rayon ionique et que l'angle α ne varie pas, ce qui conduit dans le système hexagonal, à un rapport c/a sensiblement constant.

TABLEAU II.

$\frac{I}{I_0}$.	d.	h, k, l.
60	6,20	0 1 2
100	4,53	1 0 4
80	4,22	1 1 0
80	3,705	1 1 3
75	3,085	0 2 4
80	2,845	1 1 6
40	2,490	2 1 4
45	2,44	3 0 0
20	2,32	3 0 3
20	2,20	1 1 9
20	2,11	2 1 7
20	2,055	3 0 6
20	2,00	3 1 2

Il convient également de signaler l'observation suivante faite au cours de l'étude thermogravimétrique : pour une pression déterminée, les domaines de stabilité des sels anhydres se placent à des températures de moins en moins élevées quand on passe du sulfate d'aluminium au sulfate d'indium. Ces températures varient donc en raison inverse des valeurs des rayons cationiques considérés. De plus, à l'exception du sel de chrome anhydre, on constate que, dans cette série, la réversibilité du système



$$M_2(SO_4)_3, xH_2O \rightleftharpoons M_2(SO_4)_3 + xH_2O,$$

est d'autant plus parfaite que le rayon ionique des cations est plus grand.

En conclusion, nous dirons que dans cette série d'hydrates à anion commun, le rayon des cations semble avoir une influence prépondérante non seulement sur l'isotypie des phases de même degré d'hydratation mais aussi sur la réversibilité des équilibres et l'emplacement des domaines de stabilité de ces phases. On constate en effet que le rayon de l'indium étant assez différent du rayon des autres cations, les degrés d'hydratation du sulfate ne sont pas les mêmes et l'isotypie se limite à l'anhydre.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) A. Roux, *Thèse de 3e cycle*, Dijon, 1967.
(2) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968 (à paraître).
(3) P. A. Kokkoros, *Minerai. (Tschermaks) Petrogr. Mitt. Osterr.*, 10, nos 1-4, 1965, p. 45.
(4) A. Roux et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1466.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Piles galvaniques détectrices de traces de vapeurs acides ou basiques.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. Georges Champetier.

Une récente et très intéressante étude est parue ([1]) sur le mécanisme de fonctionnement, suivant un de nos montages, d'électrodes semi-immergées venant au contact de vapeurs d'acide chlorhydrique dans une pile Ag/AgCl/HCl ou KCl aqueux/AgCl/Ag. On y démontre que la couche superficielle de l'électrolyte — de quelques millièmes de millimètre d'épaisseur — recouvrant le métal, joue un rôle primordial dans la sensibilité de détection.

Ces systèmes galvaniques que nous étudions depuis 1959 nous ont permis de mettre au point toute une série de détecteurs très sensibles de traces de gaz et de vapeurs des plus variés ([2]). Nous communiquons ici les résultats inédits obtenus dans l'analyse de traces de composés acides ou basiques. Parmi tous les systèmes essayés, nous avons retenu ceux qui présentaient les polarisations résiduelles les plus faibles après les essais.

Rappelons que dans nos montages le renouvellement de l'électrolyte à la surface de l'électrode active — généralement un tamis fin de platine — peut s'effectuer dans certains cas par simple diffusion naturelle, ou plus couramment par agitation ou écoulement de l'électrolyte, ou même par barbotage des gaz à l'intérieur d'un manchon de platine ou encore par lavage discontinu de l'électrode (piles « respirantes »). En outre, le contact gaz-liquide doit être rendu aussi intime que possible en agissant sur la forme des ajutages amenant les vapeurs (laminage), ou la structure plus ou moins poreuse des électrodes ou la vitesse de projection des gaz.

Les piles les plus sensibles aux acides utilisent comme électrolyte des chlorites ou des hypochlorites alcalins purs ou additionnés de produits activant la réaction électrochimique. C'est ainsi que la pile Pt/hypochlorite de sodium/Pt devient sensible à un acide faible comme l'acide carbonique (CO_2 aqueux) en ajoutant du chromate de sodium (eau de Javel du commerce). D'autres adjuvants permettront un contact plus intime entre la vapeur analysée et l'électrolyte (substances tensioactives, tiers-solvant) ou joueront le rôle de catalyseurs ou celui de tampons. Ce sera le cas, pour ces derniers, du bicarbonate de potassium ajouté à une solution de permanganate de potassium qui conduit à un montage galvanique très sensible aux acides, même faibles comme l'acide acétique.

Pour les acides halogénés nous avons obtenu les meilleurs résultats avec le système Ag/acétate d'argent en solution aqueuse d'acide lactique/Ag.

Rappelons ici que nous avons mis au point un détecteur spécifique de traces d'acide fluorhydrique constitué par la chaîne Si pur/eau/Pt ([3]).

Les acides organiques volatils pourront être décelés par ailleurs en employant des piles oxydantes du type Pt/acide nitrochromique/Pt.

Indiquons que tous les systèmes galvaniques à ionisation directe mentionnés précédemment sont plus ou moins sensibles aux bases, le courant obtenu étant alors de sens contraire.

Pour l'ammoniac et les amines aliphatiques les meilleurs résultats ont été fournis par le système Pt/nitrate alcalin/Pt étudié par A. Lestienne (4).

Pour les anilines, il faut s'adresser aux persulfates ou bichromates alcalins.

Pour les hydrazines aux systèmes Pt/alcali ou formamide/Pt.

Toutes ces différentes piles nous ont permis de fabriquer des sondes pour la détection et le dosage (par comparaison avec des étalons gazeux) de traces (quelques parties par million au minimum) de vapeurs acides ou basiques. Elles sont constituées par un manchon étroit en tamis de platine enroulé autour d'une mèche en fibres de verre imbibée par l'électrolyte et se trouvant à l'extrémité inférieure d'un petit tube-entonnoir contenant l'électrode de référence. Après chaque essai, 1 ml de l'électrolyte est passé le long des deux électrodes pour le lavage.

D'autres montages permettent une détection continue. Ils ont été appliqués à la chromatographie gazeuse spécifique de solvants chlorés après passage des vapeurs sur un micropyrolyseur, conduisant à la formation d'acide chlorhydrique.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) H. L. Rosano, C. J. Cante et E. Morgan, *J. Electrochem. Soc.*, 114, n° 4, 1967, p. 319-323.

(2) A. Berton, *Chimie analytique*, 41, 1959, p. 357; 45, 1963, p. 585 et 47, 1965, p. 502; *Mises au point de Chimie analytique*, Masson, Paris, X, 1962, p. 7; Berton's cells *in* P. Hersch, *Advances in Anal. Chem. Instrum.*, 3, 1964, p. 184.

(3) A. Berton, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 904.

(4) A. Lestienne, *Chimie analytique*, 44, 1962, p. 377.

(*Laboratoire de Physique,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une préparation de l'oxyde ferromagnétique* CrO_2. Note (*) de Mlle **Renée Claude**, MM. **Gérard Lorthioir** et **Charles Mazières**, transmise par M. Georges Chaudron.

CrO_2 peut être préparé avec un excellent rendement par décomposition en tube scellé de CrO_3 en présence de quelques pour-cent de $CaCl_2$, 2 H_2O. Les cristaux obtenus, en forme de bâtonnets, correspondent à un oxyde très pur.

La structure cristalline et la nature de l'oxyde de Cr^{IV} ont été établies en 1936 par Michel et Bénard [(1), (2)]. Ces auteurs obtenaient un mélange à environ 50 % de CrO_2 par décomposition du chlorure de chromyle. Depuis lors, de nombreuses études ont été consacrées aux préparations et propriétés de cet oxyde noir ferromagnétique. Rappelons que Swoboda et coll. (3) ont obtenu un oxyde très pur en chauffant CrO_3 en présence d'eau entre 400 et 500° sous une pression de 500 à 3 000 atm. Kubota (4) a étudié systématiquement la décomposition de CrO_3 anhydre sous forte pression d'oxygène et précisé, dans un diagramme pression-température, les domaines de stabilité de CrO_2. Swoboda (3) a remarqué que l'addition de catalyseurs tels que Sb_2O_3 ou RuO_2 facilite la synthèse hydrothermale (300°, 50 atm), mais entraîne probablement l'incorporation des cations correspondants dans la structure de CrO_2.

L'obtention de CrO_2 pur à partir de CrO_3 semble donc, dans tous les cas, exiger une forte pression. La décomposition thermique de CrO_3 sous pression atmosphérique ne laisse apparaître la phase CrO_2 qu'intermédiairement et avec des teneurs très faibles (7). Nous avons essayé d'effectuer cette décomposition, toujours à la pression atmosphérique, à différentes températures, en présence de quelques pour-cent de chlorure de calcium pour tenter de contrôler la réduction de CrO_3. Dès la température de 100°C, on observe un dégagement important de chlore mais au cours d'essais entre 420 et 430°, nous avons obtenu un mélange noir, légèrement magnétique. Ce résultat nous a conduits à étudier la réaction en tube scellé.

Processus expérimental et résultats. — Environ 1 g de CrO_3 est introduit avec quelques pour-cent en moles de $CaCl_2$, $2H_2O$ dans un tube de verre épais qu'on scelle. Le système est ensuite porté à différentes températures (entre 300 et 450°) pendant des temps variables. Après refroidissement dans l'azote liquide, le tube est ouvert avec précautions, puis revient lentement à la température ambiante : le chlore libre est ainsi évacué progressivement. Le produit est lavé avec une solution chlorhydrique.

Un traitement de 24 h à 360°, avec 7 % en moles de $CaCl_2$, $2H_2O$ conduit à de l'oxyde ferromagnétique très pur, avec un rendement d'environ 90 %. Aux températures plus basses il y a essentiellement formation de Cr_2O_5

identifié par son diagramme de rayons X et par sa transformation en Cr_2O_3 bien visible, vers 460°, en analyse thermique différentielle sous atmosphère ordinaire. Aux températures de préparations plus élevées, la phase Cr_2O_3 apparaît et sa proportion augmente avec cette température.

D'autre part, nous avons vérifié qu'à 360°, en présence de vapeur d'eau seule et en quantité équivalente à celle apportée dans le mélange ci-dessus par $CaCl_2$, $2H_2O$, la transformation de CrO_3 en tube scellé ne conduit pas à un oxyde pur. Il en va de même lorsqu'on utilise du chlorure de calcium déshydraté.

ÉTUDE DU PRODUIT OBTENU. — L'observation au microscope électronique montre des cristaux en forme de bâtonnets de 5 à 10 μ de longueur



Microscopie électronique de CrO_2.

et de 0,5 à 1 μ de largeur (*fig.* 1). Le pourcentage de $CaCl_2$ utilisé (entre 5 et 10 %) ne semble pas affecter la morphologie. L'analyse pondérale conduit, par calcination en Cr_2O_3, à la formule $CrO_{2\pm0,005}$. La spectrographie d'émission ne permet pas de déceler la présence de calcium. Les diagrammes de rayons X effectués avec le rayonnement K_α du chrome, montrent un produit bien cristallisé de paramètres :

$$a = 4,421 \text{ Å}, \qquad c = 2,916 \text{ Å},$$

en excellent accord avec des déterminations antérieures sur monocristaux de CrO_2 (4) et sur poudre (5).

Des mesures de moment magnétique à saturation donnent un moment de 1,96 μ_B, très voisin du nombre théorique pour Cr^{IV}.

L'analyse thermomagnétique montre un point de Curie vers 116°. Nous avons trouvé en analyse thermique différentielle à cette température un effet thermique faible mais très net.

INTERPRÉTATION ET CONCLUSION. — On peut admettre la formation intermédiaire de chlorure de chromyle qui se décompose en CrO_2 et Cl_2; puis à nouveau $CrO_3 + Cl_2 \rightarrow CrO_2Cl_2 + (1/2)\, O_2$. La chaux formée s'élimine facilement par lavage.

La pression au cours de la réaction n'a pas été mesurée; on peut l'évaluer en admettant qu'elle est due à l'oxygène, à la vapeur d'eau et au chlore : cette estimation conduit dans nos conditions expérimentales, à une pression maximale de 110 atm à 360°. Il semble donc que cette méthode de préparation permette l'obtention d'un oxyde ferromagnétique CrO_2 de haute pureté et bien cristallisé, dans des conditions expérimentales relativement faciles à réaliser.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) A. MICHEL et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 316.
(2) A. MICHEL et J. BÉNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1943, p. 315.
(3) T. J. SWOBODA, P. ARTHUR et coll., *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 374 S.
(4) B. KUBOTA, *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, 1961, p. 239.
(5) R. ROY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1067.
(6) F. J. DARNELLE et W. H. CLOUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1164.
(7) G. LORTHIOIR, *Thèse*, Paris, 1965.
(8) W. H. CLOUD, D. S. SCHREIBER et K. R. BABCOCK, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1193.

(*Laboratoire de Physicochimie minérale,*
Bâtiment 490, *Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.*)

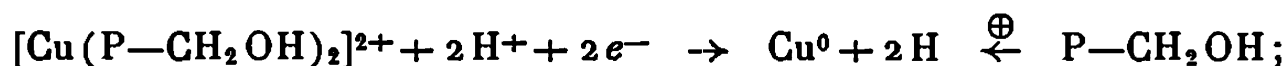
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure en solution aqueuse et à l'état solide des complexes cuivriques du pyridyl-2-méthanol.* Note (*) de M. **Christian Petitfaux**, transmise par M. Georges Chaudron.

Différentes méthodes physicochimiques montrent l'existence en solution aqueuse de plusieurs complexes cuivriques du pyridyl-2-méthanol formés suivant le pH et le rapport Cu^{2+}/complexant des solutions préparées. Les sels solides correspondants à trois des complexes précédents ont été étudiés.

Contrairement aux cas des autres dérivés de la pyridine substitués en α de l'azote hétérocyclique précédemment étudiés [(1), (2)], les dosages pH métrique, conductimétrique et spectrophotométrique d'une solution cuivrique par une solution de pyridyl-2-méthanol ($P-CH_2OH$) montrent l'existence de complexes formés sans libération de protons. En outre, l'étude par la méthode de Chaberek (3) des courbes de neutralisation pH métrique de solutions préparées avec différents rapports $Cu^{2+}/P-CH_2OH$ confirme l'existence des deux complexes, respectivement 1/1 et 1/2 formés par addition d'ions $(OH)^-$, précédemment mis en évidence par Ojima (4). Les résultats pH métriques et spectrophotométriques permettent d'envisager la formation de complexes du type $[Cu(P-CH_2OH)_n(P-CH_2O)_m]^{(2-m)+}$ avec m et n égaux à 0,1 ou 2, sans préjuger d'une éventuelle condensation en ion métallique. Nous avons précisé la structure de certains de ces complexes par des études polarographiques et cryoscopiques.

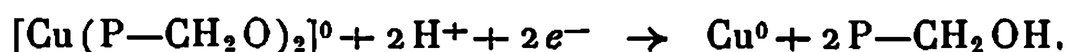
Étude polarographique. — La réduction à l'électrode à goutte de mercure de solutions contenant $CuSO_4$ et $P-CH_2OH$ dans le rapport 1/38 s'effectue en une seule étape biélectronique et d'une manière réversible. La détermination spectrophotométrique de la nature de la forme complexante stable aux différents pH et l'application des relations de Souchay-Faucherre (5) aux deux tronçons observés sur la courbe de variation du potentiel polarographique de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction du pH (*fig.* 1) montrent l'existence de deux complexes définis. En effet :

— de pH 4,1 à 5,8 : le complexant est en équilibre entre les formes cationique $H\overset{\oplus}{\leftarrow}P-CH_2OH$ et neutre $P-CH_2OH$ ($pK_1^0 = 4,85$ et à la face ionique $\mu = 1$ de nos mesures $pK_1 = 5,15$). La pente expérimentale de $-0,030$ V doit alors être corrigée en traçant $E_{1/2} = f[p(H^+ + K_1)]$. La pente corrigée, égale à $-0,059$ V, s'accorde alors avec l'équation de réduction polarographique :



$$[Cu(P-CH_2OH)_2]^{2+} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2H\overset{\oplus}{\leftarrow}P-CH_2OH;$$

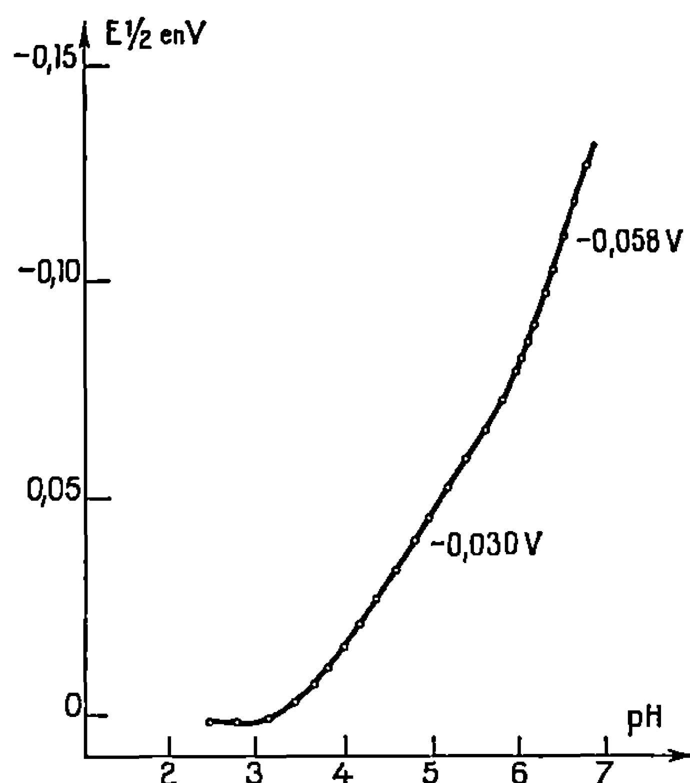
— pour les pH supérieurs à 6 : le complexant est alors sous forme neutre et la pente de $-0,058$ V implique une réduction suivant



$$[Cu(P-CH_2O)_2]^0 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2P-CH_2OH.$$

Des mesures réalisées à pH 5,15, puis pH 8,95, en prenant successivement comme variable la concentration en agent complexant, en ion métallique et en anion sulfate, confirment le rapport 1/2 attribué à ces deux complexes et prouvent leur non-condensation en ion Cu^{2+} ainsi que l'absence du groupement sulfate dans l'édifice complexe.

Le dosage cryoscopique à pH 6, dans l'eutectique KNO_3-glace, d'une solution de $P—CH_2OH$ par $Cu(NO_3)_2$ permet de préciser le degré de condensation des complexes $[Cu(P—CH_2OH)_2]^{2+}$ et $[Cu(P—CH_2O)]^{+}$ initialement mis en évidence à ce pH. L'abaissement cryoscopique mesuré pour la

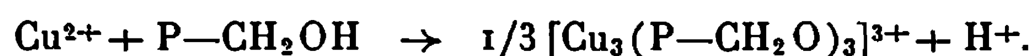


solution de rapport 1/2 ($\Delta t = 0{,}15°C$) comparé à l'abaissement initial ($\Delta t = 0{,}31°C$ pour une concentration en alcool de 0,2 M/l) implique l'équation de formation :



$$Cu^{2+} + 2P—CH_2OH \rightarrow [Cu(P—CH_2OH)_2]^{2+},$$

alors que l'abaissement obtenu pour la solution de rapport 1/1 ($\Delta t = 0{,}10°C$) conduit à l'équation :



$$Cu^{2+} + P—CH_2OH \rightarrow 1/3\,[Cu_3(P—CH_2O)_3]^{3+} + H^{+}.$$

La méthode de la surface potentiométrique de Lefebvre [6] appliquée à des solutions de rapport 1/1, 1/2 et 1/4 confirment les formules $[Cu(P—CH_2OH)_2]^{2+}$, $[Cu(P—CH_2O)_2]^{0}$ et $[Cu_3(P—CH_2O)_3]^{3+}$ précédemment envisagées.

Les sels solides correspondants aux trois complexes précédents ont été préparés et étudiés par thermogravimétrie. Le rapport $[Cu^{2+}]/[\text{complexant}]$ de ces composés a été déterminé en dosant l'alcool par spectrophotométrie ultraviolette à $\lambda = 2\,600$ Å et le cuivre par polarographie après destruction du complexe en milieu acide. Les protons éventuellement ionisables après mise en solution sont dosés par la soude alors que la charge de l'édifice

complexe est déterminée par des mesures de conductivité dans le méthanol d'une manière analogue à celle utilisée par Krause et Busch (7) pour d'autres chélates métalliques de dérivés pyridiniques.

a. $[Cu(P-CH_2O)_2]^0$, $4H_2O$ violet, cristallisé par alcalinisation de solutions de rapport inférieur ou égal à 1/2. Il est analogue au solide étudié par infrarouge par Shindo, Walter et Hooper (8).

b. $[Cu(P-CH_2O)]^+NO_3^-$ bleu, cristallisé à partir de solutions de rapport 1/1 amenées à pH 6. Il ne possède plus de proton ionisable : l'élévation du pH fait précipiter la moitié du cuivre alors qu'apparaît la coloration caractéristique de $[Cu(P-CH_2O)_2]^0$. La conductivité rapportée à un ion Cu^{2+} ($\chi = 90$) s'accorde avec la charge monovalente par ion métallique dans l'édifice complexe.

c. $[Cu(P-CH_2OH)_2]^{2+}SO_4^=$ bleu, obtenu en utilisant le méthanol comme solvant, possède 2 protons ionisables par élévation du pH. La conductivité limite $\chi = 30$ nettement inférieure à la valeur caractéristique d'un électrolyte monovalent [$\chi = 85 - 87$ (8)] s'accorde avec une structure en chaîne avec ponts $SO_4^=$ analogue à celle envisagée par Uhlig et Schön (9) pour le complexe cuivrique du pyridyl 2-éthanol en milieu sulfate.

Le sel chloré, correspondant au même cation, est facile à préparer car il est particulièrement peu soluble dans l'eau et dans le méthanol.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

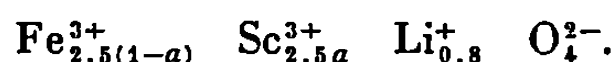
(1) J. Faucherre et C. Petitfaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 347.
(2) C. Petitfaux et B. Charlier, *Ann. Université A.R.E.R.S.*, 5, 1967, p. 11.
(3) S. Chaberek et A. E. Martell, *Organic Sequestring Agents*, John Wiley and Sons, New York, 1958, p. 38.
(4) H. Ojima, *Nippon Kagaku Zasshi*, 86, 1965, p. 718.
(5) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 123, 1947, p. 529.
(6) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 553.
(7) Krause et D. H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4830.
(8) H. Shindo, J. L. Walter et R. J. Hooper, *J. Inorg. Chem.*, 27, 1955, p. 871.
(9) E. Uhlig et H. Schön, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 316, 1962, p. 25.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, Reims, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Fe_5LiO_8-Sc_5LiO_8.
Note (*) de M. **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique et magnétique du système Fe_5LiO_8-Sc_5LiO_8 montre l'existence d'une solution solide limitée entre le ferrite de lithium et le spinelle hypothétique Sc_5LiO_8. Les ions Sc^{3+} se situent dans les sites octaédriques.

Nous avons entrepris [1] l'étude de la substitution des ions M^{3+} aux ions Fe^{3+} du ferrite de lithium. Dans le cas où le cation trivalent est le scandium, la formule générale des composés substitués peut s'écrire



$$Fe^{3+}_{2,5(1-a)}\ Sc^{3+}_{2,5a}\ Li^{+}_{0,5}\ O^{2-}_{4}.$$

Ces produits sont préparés par introduction dans le ferrite de lithium de mélanges de Fe_2O_3 et de Li_2CO_3, pris en proportions calculées. Les mélanges de poudre broyés au mortier d'agate, sont calcinés en nacelles de platine à 900°C. Les recuits nécessaires, entrecoupés de broyages fins assurant une homogénéisation parfaite des produits, sont réalisés à l'air.

Les diagrammes de diffraction X sont obtenus avec les radiations K_α du cuivre et du cobalt.

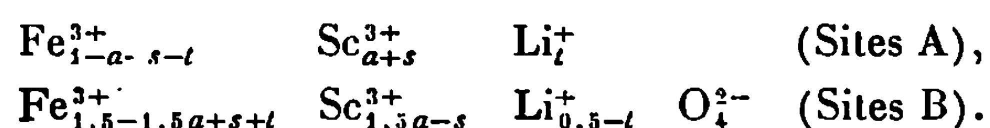
Les résultats expérimentaux relatifs aux produits refroidis lentement (R, 20°C/h) et aux produits trempés à l'eau à partir de 900°C (Tr), sont consignés dans le tableau I. Les diagrammes des échantillons refroidis lentement, tous spinelles, présentent des raies de surstructure.

Les analyses paramétrique et thermomagnétique montrent l'existence d'une solution solide limitée entre le ferrite de lithium et le spinelle hypothétique Sc_5LiO_8 ; le taux de substitution limite est 0,06.

Tableau I.

	Paramètres (A).		Température du point de Curie (°C).	Moments magnétiques (μ_B).
a.	R.	Tr.	R.	R.
0	8,313	8,316	620	2,70
0,01	–	–	–	2,64
0,02	8,320	8,325	610	2,56
0,03	–	–	–	2,48
0,04	8,326	8,332	598	2,39
0,05	8,327$_5$	–	–	2,22
0,06	8,329	8,335	585	2,01

La formule développée des spinelles mixtes est



$$Fe^{3+}_{1-a-s-t}\ Sc^{3+}_{a+s}\ Li^{+}_{t}\ \text{(Sites A)},$$
$$Fe^{3+}_{1,5-1,5a+s+t}\ Sc^{3+}_{1,5a-s}\ Li^{+}_{0,5-t}\ O^{2-}_{4}\ \text{(Sites B)}.$$

En supposant, d'après la théorie de Néel ([2]), un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B, le moment magnétique moléculaire résultant m, est donné par la relation

$$m = m_b - m_a = 2{,}5 - 2{,}5\,a + 10\,s + 10\,t.$$

Si $s = -a$ la substitution s'effectue en B et

$$m = 2{,}5 - 12{,}5\,a + 10\,t.$$

Si $s = 1{,}5\,a$ la substitution se fait uniquement en A et

$$m = 2{,}5 + 12{,}5\,a + 10\,t.$$

Les mesures expérimentales des moments magnétiques moléculaires, donnent la répartition des ions Fe^{3+}, seuls porteurs, et la valeur de $s + t$.

La méthode de détermination des rapports d'intensité des raies de diffraction relatives aux plans 400 et 220, préconisée par Bertaut ([3]) permet de situer les ions Sc^{3+} et Li^{+}. Nous avons calculé les rapports théoriques I_{400}/I_{220} en supposant que les ions Se^{3+} se situent totalement en A ou en B.

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux consignés dans le tableau II, montre que les ions Sc^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites B.

TABLEAU II.

	$\frac{I_{400}}{I_{320}}$ (théorique).		$\frac{I_{400}}{I_{220}}$ (expérimental).
	Sc^{3+} en A.	Sc^{3+} en B.	
0,02	1,05	1,17	1,16
0,03	1,05	1,19	1,20
0,04	1,05	1,21	1,18
0,05	1,04	1,18	1,18
0,06	1,03	1,13	1,14

Les résultats expérimentaux permettent d'attribuer aux composés mixtes les formules groupées dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Sites A.		Sites B.			
0	$Fe^{3+}_{0,98}$	$Li^{+}_{0,02}$	$Fe^{3+}_{1,52}$		$Li^{+}_{0,48}$	O^{2-}
0,02	$Fe^{3+}_{0,97}$	$Li^{+}_{0,03}$	$Fe^{3+}_{1,48}$	$Sc^{3+}_{0,05}$	$Li^{+}_{0,47}$	O^{2-}
0,03	$Fe^{3+}_{0,965}$	$Li^{+}_{0,035}$	$Fe^{3+}_{1,46}$	$Sc^{3+}_{0,075}$	$Li^{+}_{0,465}$	O^{2-}
0,04	$Fe^{3+}_{0,96}$	$Li^{+}_{0,04}$	$Fe^{3+}_{1,44}$	$Sc^{3+}_{0,10}$	$Li^{+}_{0,46}$	O^{2-}
0,05	$Fe^{3+}_{0,965}$	$Li^{+}_{0,035}$	$Fe^{3+}_{1,41}$	$Sc^{3+}_{0,125}$	$Li^{+}_{0,465}$	O^{2-}
0,06	$Fe^{3+}_{0,976}$	$Li^{+}_{0,025}$	$Fe^{3+}_{1,375}$	$Sc^{3+}_{0,15}$	$Li^{+}_{0,475}$	O^{2-}

En conclusion, cette étude établit l'existence d'une solution solide limitée entre le ferrite de lithium et le spinelle hypothétique Sc_5LiO_8

($a = 0,06$). Les cations Sc^{3+} se répartissent uniquement dans les sites octaédriques.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) M. LENGLET, *Thèse*, Paris, 1965; *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 217.

(2) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137-198.

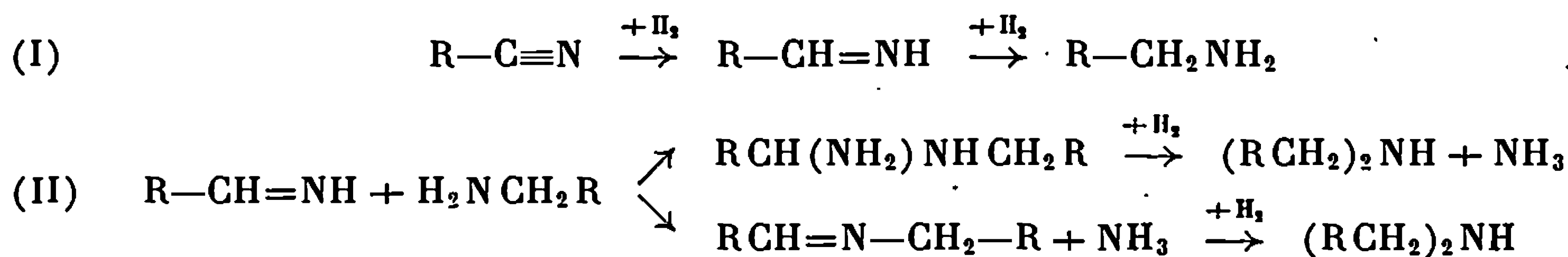
(3) F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

(*Faculté des Sciences,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle*
et *Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, 8, *rue Cuvier, Paris* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de dialkyl et diaryl-oxyalkylamines à partir des cyanoéthers correspondants.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Claude Launay**, présentée par M. Georges Champetier.

Obtention de dialkyl et diaryl-oxyalkylamines à partir des cyanoéthers correspondants. La réduction s'effectue par l'hydrogène sous une pression de 70 atm et à température ordinaire; le catalyseur choisi est du nickel de Raney.

On a observé d'une façon répétée [(1), (2)] la formation d'un mélange complexe d'amines au cours de l'hydrogénation catalytique des nitriles. Braun et coll. (3) obtinrent les premiers un mélange d'amines primaire et secondaire au cours d'une hydrogénation de nitrile en milieu non aqueux. Ils proposèrent le mécanisme de formation suivant :

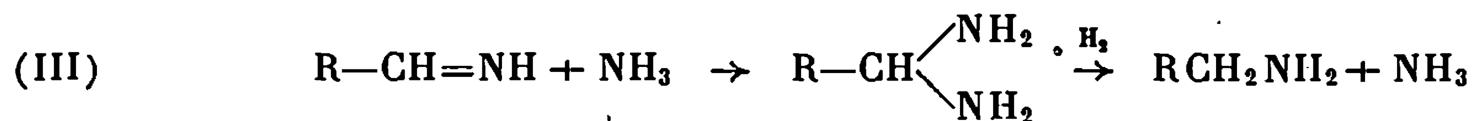


$$\text{(I)}\qquad R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{+H_2} R{-}CH{=}NH \xrightarrow{+H_2} R{-}CH_2NH_2$$

$$\text{(II)}\qquad R{-}CH{=}NH + H_2NCH_2R \begin{cases} \nearrow RCH(NH_2)NHCH_2R \xrightarrow{+H_2} (RCH_2)_2NH + NH_3 \\ \searrow RCH{=}N{-}CH_2{-}R + NH_3 \xrightarrow{+H_2} (RCH_2)_2NH \end{cases}$$

Dans une Note précédente (4) nous avons étudié l'obtention d'amino-éthers à partir des cyanoéthers correspondants réduits par l'hydrogène à pression normale et à température ordinaire. Dans les conditions de travail indiquées précédemment, il n'avait pas été possible d'obtenir avec de bons rendements les amines secondaires correspondantes, contrairement aux résultats signalés dans la littérature (5) pour des vitesses d'hydrogénation analogues. Dans le cas de notre précédent travail, nous opérions avec une vitesse d'hydrogénation lente et nous avions obtenu des rendements importants en amines primaires. Nous avons pensé alors expliquer ces faits par la théorie de Schwoegler et Adkins (6) (sur l'accroissement du rendement en amines primaires) la plus en accord avec les résultats que nous avions obtenus.

En effet, en se référant au schéma proposé par Braun (II), Schwoegler et Adkins signalent que le rendement en amine secondaire devrait décroître en présence d'ammoniac pouvant réagir sur l'aldimine intermédiaire formée :



$$\text{(III)}\qquad R{-}CH{=}NH + NH_3 \rightarrow R{-}CH\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2} RCH_2NH_2 + NH_3$$

En nous appuyant sur ces théories, afin d'obtenir les amines secondaires, nous avons réalisé la réduction des cyanoéthers sous une pression d'hydrogène de 70 atm, à température ordinaire : la forte concentration d'hydro-

Amines secondaires (**).	É (°C/mm Hg). Litt.	Tr.	F (tr.).	Rdt (%).
di-(ω-éthoxypropyl) amine	–	130/37	–	26
di-(ω-*n*-propoxypropyl) amine	94–98/0,5	133/13	–	23
di-(ω-*n*-butyloxypropyl) amine	166/20	156/14	–	31
di-(ω-*n*-pentyloxypropyl) amine	–	137/0,1	–	32
di-(ω-*n*-hexyloxypropyl) amine	–	155/0,09	–	33
di-(ω-*n*-octyloxypropyl) amine	–	170/0,1	–	40
di-(ω-*n*-nonyloxypropyl) amine	–	205/0,09	–	39
di-(ω-*n*-décyloxypropyl) amine	–	220/0,09	–	37
di-(ω-cyclohexyloxypropyl) amine	225–230/20	162/0,08	–	39
di-(ω-benzyloxypropyl) amine	–	210/0,09	–	37
di-(ω-*n*-phényléthoxypropyl) amine	–	220/0,08	–	48
di-(ω-phénoxybutyl) amine	266/15	241/2	51 (*)	31
di-(ω-phénoxypentyl) amine	–	–	54 (*)	30
di-(ω-phénoxyhexyl) amine	–	–	57 (*)	21
di-(ω-phénoxyheptyl) amine	–	–	62 (*)	13

(*) Recristallisation dans C_2H_5OH à 95°.
(**) Cyanoéthers correspondants, *voir* (4).

gène favorise le mécanisme proposé par Braun et augmente la solubilité de l'ammoniac formé dans le solvant de la réaction. Nous avons utilisé le mode opératoire suivant :

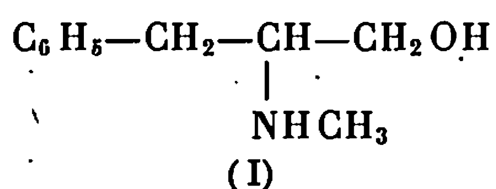
Dans une bombe à hydrogéner de 500 cm³, on introduit successivement 0,1 mole de cyanoéther, 20 cm³ d'éthanol absolu et 10 g de nickel de Raney. Le nickel de Raney est préparé selon la méthode classique (7) à partir d'un alliage Ni-Al à 30 % de nickel. L'hydrogénation faite à la température ordinaire et à la pression de 70 atm est poursuivie jusqu'à cessation notable d'absorption de l'hydrogène (durée de l'hydrogénation : 4 à 6 h). Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, on chasse l'alcool, puis on distille sous pression réduite. Nous avons obtenu, d'une part les aminoéthers déjà décrits (4) et d'autre part, les dialkyl ou diaryl-oxyalkylamines correspondantes. Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessus les différentes dialkyl ou diaryl-oxyalkylamines obtenues à partir des cyanoéthers déjà décrits (4). Onze d'entre elles n'ont pas encore, à notre connaissance, été signalées dans la littérature.

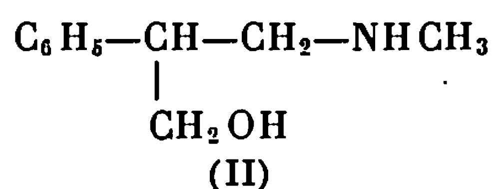
(*) Séance du 5 février 1968.
(1) PAAL et GERUM, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 1554.
(2) RUPE et GLENZ, *Helv. Chim. Acta*, 5, 1922, p. 937.
(3) BRAUN, BLESSING et ZOBEL, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1988.
(4) GAIFFE et LAUNAY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1496.
(5) KINDLER, PESCHKE et BRANDT, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 2241.
(6) SCHWOEGLER et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3499.
(7) PAUL et HILLY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1936, p. 2330.

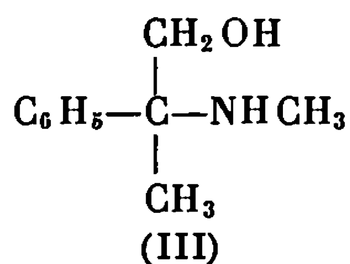
(Laboratoire de Chimie organique appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

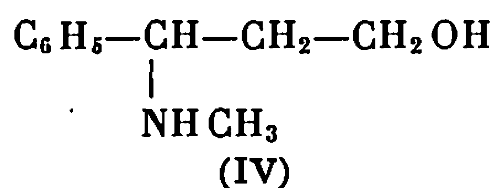
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'un isomère de l'éphédrine à fonction alcool primaire.* Note (*) de M. **Jean Decombe** et Mlle **Danielle Patouraux**, présentée par M. Georges Champetier.

Il existe théoriquement quatre isomères de l'éphédrine possédant une fonction alcool primaire. Ce sont :



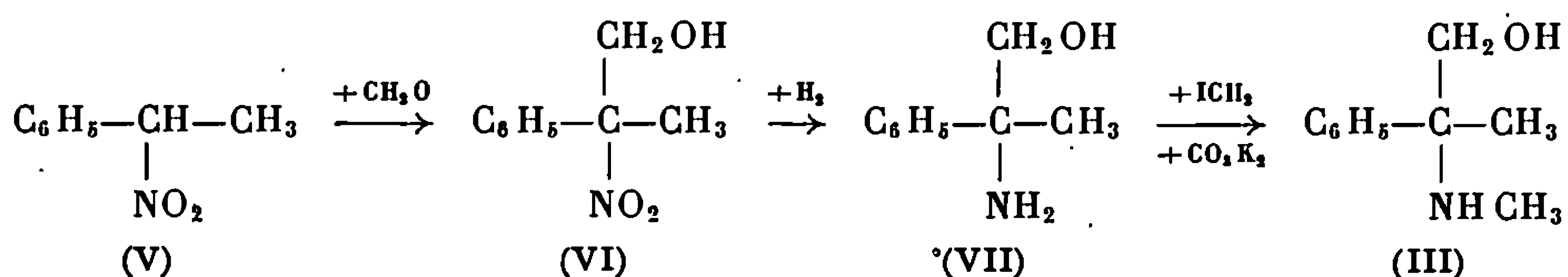






L'isomère (IV) a déjà été synthétisé par Firminich [1]. L'un de nous [2] l'a également obtenu par une voie différente qui lui permit de préparer aussi l'isomère (II). Les deux autres restaient inconnus. La présente Note fait connaître une préparation de l'isomère (III) (α-N. méthyl α-hydroxyméthyl α-phényléthane).

Après différents essais infructueux effectués à partir du phénylnitrométhane, nous avons utilisé l'alcool phényléthylique secondaire comme matière première. Celui-ci, traité par l'acide bromhydrique, donne à peu près quantitativement l'ester bromhydrique correspondant. Ce dernier, traité ensuite par le nitrite de sodium en solution dans le diméthylformamide, à la température de 0°, en présence d'urée et de phloroglucine [3] durant une vingtaine d'heures, fournit l'α-nitro α-phényléthane avec un rendement de 50 % environ, accompagné d'une petite quantité d'ester nitreux. A partir de là, la synthèse peut se schématiser ainsi :



L'alcool nitré (VI) s'obtient avec un rendement de 60 % environ, en traitant à la température ambiante le composé (V) par le formol en milieu alcoolique en présence de triéthylamine. C'est un solide blanc fondant à 58°.

Analyse : $C_9N_{11}O_3N$, calculé %, C 59,67; H 6,67; N 7,73; trouvé %, C 59,89; H 6,40; N 7,76.

On passe ensuite à l'aminoalcool (VII) par une hydrogénation catalytique, en solution alcoolique et en présence de nickel Raney. On obtient une huile qu'on n'a pas réussi à faire cristalliser et qu'on a caractérisée directement par son chlorhydrate en la soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sec dans l'éther anhydre. Ce chlorhydrate fond à 176° et titre 19,13 % de chlore (calculé pour $C_9H_{14}ONCl$: Cl %, 18,93).

Pour passer au dérivé N-méthylé, nous avons d'abord adopté la méthode classique en faisant agir l'iodure de méthyle sur (VII). Mais la formation de l'iodométhylate est extrêmement lente et toujours incomplète, même à chaud, de sorte que les rendements sont mauvais. Nous avons trouvé ensuite qu'il était plus avantageux de pratiquer une méthode signalée depuis longtemps par Mignonac ([4]) et par Skita ([5]) qui consiste à hydrogéner catalytiquement le mélange équimoléculaire d'amine et de formol. Après avoir constaté que la méthode convenait parfaitement, il est devenu possible de passer directement dans d'excellentes conditions du composé (VI) à l'aminoalcool cherché, en ajoutant le formol dans la solution alcoolique dès que l'hydrogénation du dérivé nitré est terminée et en reprenant l'hydrogénation. Cette opération est rapide et pratiquement quantitative.

L'α-N. méthyl α-hydroxyméthyl α-phényléthane (III) est une huile visqueuse bouillant à 78-80° sous 0,5 mn, à réaction basique, dont le dosage acidimétrique conduit à une masse moléculaire de 165,5 (calculé : 165).

Analyse : $C_{10}H_{15}ON$, calculé %, C 72,73; H 9,09; N 8,47; trouvé %, C 72,85; H 8,90; N 8,54.

Chlorhydrate de dérivé benzoylé. — Traité par le chlorure de benzoyle en quantité équimoléculaire, cet aminoalcool donne un mélange de chlorhydrate non benzoylé et de dérivé benzoylé de la fonction alcool, difficiles à séparer et à obtenir à l'état pur. Mais en reprenant le produit brut de la réaction par le chlorure de benzoyle en excès dans le toluène à ébullition pendant 2 h, on obtient le chlorhydrate de dérivé benzoylé fondant vers 175° et titrant 11,45 % de chlore (calculé pour $C_{17}H_{20}O_2NCl$: 11,62).

Nous entreprenons maintenant le dédoublement du composé (III) en ses inverses optiques et nous nous proposons de le soumettre à des tests physiologiques.

(*) Séance du 5 février 1968.

([1]) R. Firminich, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1930.
([2]) J. Décombe, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 167 et 168.
([3]) Kornblum et coll., *J. Amer. chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3099.
([4]) Mignonac, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 223.
([5]) Skita, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 38.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de nitrosyle sur des monophénols substitués.* Note (*) de MM. **Léon Denivelle** et **Huynh Anh Hoa**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans nos conditions opératoires, le chlorure de nitrosyle conduit généralement à des dérivés nitrés, quelquefois avec remplacement du substituant en para par le groupe nitro ou avec formation concomitante de composés quinoniques; dans quelques cas, il donne naissance, sans formation de dérivés nitrés, à des *p*-quinones ou à des composés *p*-quinoïdiques; enfin, dans un cas, celui du pentachlorophénol, il conduit presque exclusivement à l'*o*-quinone, ce qui constitue un bon mode de préparation pour la tétrachloro *p*-quinone.

Alors que l'action de l'acide nitreux sur les phénols a fait l'objet de nombreuses publications, celle de son chlorure n'a donné lieu qu'à de rares commentaires depuis que H. N. Bunge (1), en 1871, a noté pour la première fois que les vapeurs dégagées par l'eau régale et renfermant NOCl, introduites après dessiccation dans du phénol, conduisent à un phénol trichloré. Un peu plus tard, en 1874, W. A. Tilden (2) a observé la formation prépondérante de tétrachloro *p*-quinone, par introduction de chlorure de nitrosyle gazeux dans une solution acétique de phénol entre o et + 10°. Il faut attendre ensuite un brevet de Solvay Process C° et W. W. Moyer (3), accordé en 1937, qui protège la production de *p*-nitrosophénol par action de NOCl sur une solution aqueuse très diluée de phénol maintenue à + 6, + 8°.

Nous nous sommes proposé d'examiner l'action du chlorure de nitrosyle sur divers monophénols substitués, de la série benzénique, en présence d'acétate de sodium anhydre et en milieu de solvant organique inerte, à des températures allant de — 5 à + 130°. Nos essais ont porté sur des composés mono, di-, tri- et pentasubstitué par des halogènes, par les groupes nitro, méthyle et tertiobutyle en mettant en œuvre en général 2 mol. de NOCl par molécule de phénol.

Parmi les produits formés, nous n'avons jamais identifié d'esters nitreux de la forme Ar-ONO, même dans le cas des phénols possédant en position *o.o'* des groupes très encombrants et nous n'avons pas isolé de dérivés C-nitrosés même en opérant en présence d'un excès de phénol par rapport à NOCl et à basse température, avec des phénols tels que le phénol ordinaire, l'*o* et le *m*-crésol qui conduisent à des dérivés *p*-nitrosés par action d'acide nitreux en solution aqueuse, entre + 5 et + 10° (4).

Par contre, nous avons observé la formation dans la presque totalité des cas, de dérivés nitrés, le groupe nitro occupant les positions *o* ou *p* lorsque celles-ci sont libres, ou prenant la place des substituants qui s'y trouvent s'il s'agit d'atomes d'halogènes en position para. Généralement,

une proportion plus ou moins importante des phénols mis en œuvre est complètement détruite par oxydation; toutefois, pour quelques-uns d'entre eux, les enchaînements cycliques sont préservés et il y a formation de quinones *o* ou *p* ou d'autres composés à structure quinoïdique.

Enfin, quelques phénols ne subissent aucune altération, même en présence d'un gros excès de NOCl à 130°, c'est le cas pour le chloro-2 dinitro-4.6, le chloro-4 dinitro-2.6 et le trinitro-2.4.6 phénol.

Des résultats généralement analogues ont été obtenus en remplaçant les solutions de phénols en présence d'acétate de sodium anhydre par les suspensions de leurs sels alcalins, toutefois les réactions sont plus lentes.

Réactions effectuées entre — 5° et + 10° et terminées a 35° [8].

Phénol → *o*-nitrophénol (Rdt 30 %) et traces *p*-nitrophénol.

Phénols monosubstitués en position 4 → nitro-2 phénols correspondants (Rdt de l'ordre de 40 à 70 % selon que le substituant est CH_3, Br ou Cl).

Phénols disubstitués en positions 2.4 → nitro-6 phénols correspondants (Rdt de l'ordre de 45 à 75 % selon que les substituants sont CH_2, Br ou Cl).

Dichloro-2.6 phénol → dichloro-2.6 nitro-4 phénol (Rdt 70 %).

Diméthyl-2.6 phénol → Diméthyl-2.6 nitro-4 phénol (Rdt 40 %) et tétraméthyl-3.3'.5.5' diphénoquinone (Rdt 6 %).

Ditertiobutyl-2.6 phénol, avec plus de 2 mol. NOCl → tétratertiobutyl-3.3'.5.5' diphénoquinone (A) (Rdt 60 %), avec 1 mol NOCl → (A) (Rdt 25 %) et ditertiobutyl-2.6 nitro-4 phénol (B) (Rdt 20 %), avec 1/2 mol. NOCl → (B).

Trichloro-2.4.6 phénol, avec plus de 2 mol. NOCl → dichloro-2.6 *p*-quinone (Rdt 5 %).

Tribromo-2.4.6 phénol → dibromo-2.6 nitro-4 phénol (Rdt 74 %).

Tritertiobutyl-2.4.6 phénol → hydroxy-4 tritertiobutyl-2.4.6 hexa-diène-2.5 one-1 [5] (Rdt 77 %) et traces de ditertiobutyl-4.6 *o*-quinone.

Pentabromophénol, avec plus de 2 mol. NOCl → tétrabromo *p*-quinone (Rdt 10 %).

Pentafluorophénol, avec plus de 2 mol. NOCl → tétrafluoro *p*-quinone (Rdt 15 %) [6].

Réactions effectuées a + 130°.

o-nitrophénol → dinitro-2.4 et trinitro-2.4.6 phénol.

Dinitro-2.6 phénol → trinitro-2.4.6 phénol.

Nitro-2 R-4 phénol → dinitro-2.6 R-4 phénol (R=Br, Cl NO_2).

Le résultat obtenu avec le pentachlorophénol présente un intérêt particulier parce que le rendement en tétrachloro-*o*-quinone atteint 81 % en une seule opération, ce qui fait de l'action du chlorure de nitrosyle sur ce phénol un excellent procédé de préparation de la tétrachloro-*o*-quinone. Ce rendement est nettement supérieur à celui que fournit l'oxydation par un grand excès d'acide nitrique à 68 % d'une suspension de

pentachlorophénol dans des dérivés chlorés du méthane, dans le nitrométhane ou dans la ligroïne légère, à une température de 30 à 60° (7).

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) H. N. BUNGE, *Chem. Ber*, 4, 1871, p. 289.

(2) W. A. TILDEN, *J. Chem. Soc.*, 27, 1874, p. 851.

(3) SOLVAY PROCESS Co. et W. W. MOYER, U. S. P. 2.074.127, 1937.

(4) H. H. HODGSON et E. A. C. CROUCH, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 221. — J. GASPARIC, *Zeit. anal. Chem.*, 19, 1964, p. 276. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 1374.

(5) R. LEY et E. MULLER, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1402.

(6) L. DENIVELLE et CHESNEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1646.

(7) A. L. ROCKLIN et DOW. CHEM. CY, U. S. P. 2.920.082, 1960. — WHEN-HSUAN CHANG, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 2921.

(8) Le nombre de molécules de NOCl se rapporte à une molécule de phénol. Lorsque ce nombre n'est pas indiqué, il s'agit de 2 molécules de NOCl.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers,*
Chaire de Chimie tinctoriale,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation lors d'une réaction de Friedel-Crafts; synthèse d'α-chlorocyclopenténones conjuguées.* Note (*) de MM. **Gérard-Jean Martin**, **Henri Durand**, **Gérard Daviaud** et Mme **Maryvonne Martin**, présentée par M. Henri Normant.

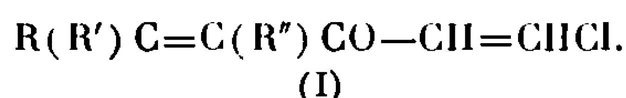
Nous mettons en évidence une cyclisation lors de la formation d'alcényl β-chlorovinylcétones. Cette synthèse ouvre une voie d'accès rapide et de rendement satisfaisant à une série d'alcoyl-chloro-5 cyclopenten-2 ones-1 non décrites dans la littérature. Ces composés sont susceptibles d'exister sous deux formes diastéréoisomères. Leurs constantes physiques et les paramètres de chromatographie et résonance magnétique nucléaire sont donnés.

L'action de l'acétylène sur les chlorures d'acide en présence de chlorure d'aluminium conduit avec de bons rendements aux β-chlorovinylcétones :



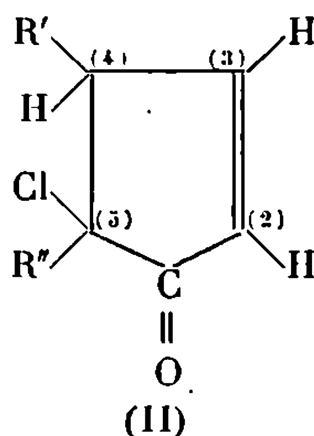
$$RCOCl + HC{\equiv}CH \xrightarrow{AlCl_3} RCOCH{=}CHCl.$$

La réaction étudiée par Cornillot et Alquier ([1]) pour $R = CH_3$ a été étendue à de nombreux chlorures d'acides et alcynes ([2]). C'est ainsi que Kotchetkov ([3]) a utilisé des chlorures d'acides éthyléniques pour obtenir les alcényl β-chlorovinylcétones (I)



$$R(R')C{=}C(R'')CO{-}CH{=}CHCl. \quad (I)$$

Nous avons tenté de préparer les composés décrits par Kotchetkov pour les opposer, en tant que vinylogues de chlorures d'acides, à des organocadmiens ([4]). Or, nous avons constaté que dans le cas de $R(R')C{=}C(R'')COCl(R = H)$ les cétones attendues ne se font qu'en très faibles quantités. *La majeure partie du mélange réactionnel est constituée par le produit de cyclisation* (II) :



Les constantes physiques de ces cyclopenténones sont très voisines de celles des chlorovinylcétones mais la résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) nous a permis de les identifier sans ambiguïté. Lorsque $R' \neq H$, les stéréoisomères théoriquement prévisibles sont observés.

Si R *et* R' *sont différents de* H, *la cyclisation ne se produit pas* et l'on obtient alors le produit normal de Kotchetkov.

La cyclisation que nous observons au départ d'acétyléniques permet d'obtenir les chloro-5 cyclopenten-2 ones-1 substituées en 4 ou 5 par des groupements alcoyles, dans des conditions satisfaisantes (Rdt 40 à 70 %) De tels composés dont la réactivité chimique est intéressante (6) n'ont pas, à notre connaissance, été signalés dans la littérature. Seule, la bromo-5 cyclopentène-2 one-1 a été préparée par des méthodes différentes [(7), (8)].

Lorsque R = R″ = H et R′ = CH_3 on obtient un mélange qui contient 80 % de chlorocyclopenténone et 20 % de chlorovinylcétone. Par contre, si R = R′ = H et R″ = CH_3 on obtient la chlorocyclopenténone pure.

TABLEAU I.

Constantes physiques de quelques chlorocyclopenténones.

R′.	R″.	É (°C/mmHg).	n_D^{20}.	d.	R. M. calc.	R. M. tr.	Rdt (%).	2.4-dnph (F°).	I_A^{130}.	I_P^{130}
H	CH_3	76/12	1,4895	1,1905	32,12	32,00	65	114,5	952	1389
CH_3	H (*)	88/12	1,4945	1,145	32,12	33,60	45	116,5	920	1471
CH_3	CH_3 (*)	97/25	1,4830	1,110	36,74	37,40	50	95	{ 1016 1036	1422 1440
H	H	91/18	1,506	1,2160	28,24	27,50	40	142	864	1255

(*) Mélange de deux stéréoisomères; I_A^{130} et I_P^{130} représentent respectivement les indices de Kovats (5) sur « Apiezon » et « Emulphor » en chromatographie en phase gazeuse : colonne longueur, 1,5 m; diamètre, 2,2 mm; « chromosorb P » (Ø = 175-235 μ) lavé aux acides et traité au diméthyldichlorosilane; imprégnation, 6 %; gaz porteur, azote; détection, ionisation de flamme; débit, 10 cm^3 (mn); injection, 0,2 μl; « Aerograph 1520 »).

L'étude du mécanisme de formation de ces chlorocyclopentènones est en cours.

Les analyses centésimales sont correctes mais elles ne sont pas significatives puisque les composés (I) et (II) ont même formule brute.

PARAMÈTRES R. M. N. — Les déplacements chimiques et couplages sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Paramètres R. M. N.

N°.	R′.	R″.	δ_2.	δ_3.	δ_4.	δ_4(R′).	δ_5.	$J_{2\text{-}3}$.	$J_{3\text{-}4}$.	$J_{2\text{-}4}$(**).	$J_{4R'}$.	$J_{4\text{-}5}$.
1	H	CH_3	6,23	7,77	3,20	3,10	1,61	6,1	2,70	2,20	20,0 (***)	<0,3
2	CH_3	H { A	6,20	7,66	3,02	1,22	3,92	6,0	2,25	2,00	7,35	3,0
		B	6,30	7,67	3,32	1,32	4,53	5,40	2,70	2,4	7,4	6,45
3	CH	CH_3 { A	5,99	7,61	3,32	1,21	1,47	6,1	2,6	2,0	7,50	<0,3
		B	5,97	7,52	2,98	1,29	1,59	6,1	2,4	–	7,40	<0,3
4	H	H	6,23	7,82	2,82 (*)	3,11	4,35	6,1	2,65	2,25	19,9 (***)	{ 2,75 6,65

(*) Proton en *cis* par rapport à Cl.

(**) Cette constante est vraisemblablement négative (9).

(***) Constante de couplage négative entre protons géminés.

Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au T. M. S. et les constantes de couplage en hertz. Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz sur appareil « Varian A 60 A ». Le spectre ABXY du composé 1 a été interprété au moyen du programme LAOCON 3 (10) utilisé sur « CDC 3600 » (C. N. R. S.).

Dans les composés 2 et 3 les spectres R. M. N. font apparaître deux stéréoisomères. Lorsque $R'' = H$ le couplage J_{4-5} est de 3,0 Hz dans l'isomère le plus abondant (80 %) et de 6,45 Hz dans l'autre isomère. Les angles dièdres constitués par liaisons $CH_{(4)}$ et $CH_{(5)}$ étant voisins de 120 et 0° dans les isomères *trans* et *cis*, le plus grand couplage est vraisemblablement associé à la disposition coplanaire. La cyclopenténone-(2) est donc en majorité de structure *trans*. On constate dans ce composé que le remplacement, en *cis* du proton 5, de H par CH_3 entraîne un déplacement de δ_5 vers les champs forts plus important que le déplacement de δ_4 provoqué par le remplacement en *cis*, de H par Cl. Or, dans le composé 3 le déplacement δ_4 de l'isomère le plus abondant (3A) est situé vers les champs faibles, il est donc vraisemblable que cet isomère possède une configuration *cis* des méthyles. Cette interprétation est renforcée par l'observation d'une similitude des effets de solvant sur les stéréoisomères d'égale abondance. En effet, la dilution dans C_6H_6 entraîne notamment un déplacement vers les champs forts de $\delta_4(CH_3)$, de l'ordre de $0,42\text{-}0,43.10^{-6}$ dans les isomères 2A et 3A, et de l'ordre de $0,25\text{-}0,28.10^{-6}$ dans les isomères 2B et 3B.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) A. CORNILLOT et R. ALQUIER, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 837.
(2) *Mise au point sur les chlorovinylcétones :* A. E. POHLAND et W. R. BENSON, *Chem. Rev.*, 1965, p. 161.
(3) N. KOTCHETKOV, A. KHORLIN et B. GOTTIKH, *Izv. Akad. Nauk Otd. Khim.*, 555 R, 1956, p. 1053.
(4) G. J. MARTIN, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 541.
(5) E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
(6) G. J. MARTIN et G. DAVIAUD, Travaux en cours.
(7) K. HAFNER et K. GOLIASH, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 781, *Ber.*, 94, 1961, p. 2909.
(8) C. H. DE PUY, B. W. PONDER et J. D. FITZPATRICK, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3508.
(9) E. W. GARBISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1964, p. 5561.
(10) S. CASTELLANO et A. A. BOTHNER-BY, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3863.

(Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences,
B. P. n° 1044, *Nantes, Loire-Atlantique.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés des caroténoïdes chloroplastiques : réaction de la violaxanthine et du chlorure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Bernard Monties** et **Claude Costes**, présentée par M. Georges Champetier.

A faible concentration (10^{-5} M), lorsque violaxanthine et $AlCl_3$ sont en proportions sensiblement équimoléculaires, la violaxanthine est isomérisée en auroxanthine. Lorsque la concentration en $AlCl_3$ est 100 fois plus forte que celle en violaxanthine, la solution présente une large bande d'absorption à 655 nm correspondant à la formation d'un composé dont la structure hypothétique est proposée.

La propriété la plus caractéristique des époxycaroténoïdes *in vitro* est de réagir avec les acides protoniques (Karrer, 1945) [1]. Nous avons observé que la violaxanthine (3.3'-dihydroxy-5.6-5'.6'-diépoxy-β-carotène) en solution dans l'éthanol à 96° réagit spontanément avec $AlCl_3$, acide par lacune électronique. A notre connaissance ce type de réaction n'a jamais été décrit; seuls Yamamoto, Chichester et Nakayama (1961) [5] ont rapporté l'existence d'interactions à l'état solide, sous vide et à chaud entre la violaxanthine et $HgCl_2$.

1° Pour cette étude, nous avons d'abord enregistré, entre 350 et 800 nm, les variations du spectre d'absorption de la violaxanthine en fonction du temps et en présence de concentrations croissantes d'$AlCl_3$, exprimées par le rapport des molarités : $AlCl_3$/violaxanthine. Lorsque ce rapport est voisin de 1, on constate que la famille de spectres obtenue en fonction du temps (*fig.* 1) présente un point isobestique à 405 nm et qu'il n'existe pas d'absorption au-delà de 500 nm.

Lorsque ce rapport est voisin de 100 on constate, par contre, que la famille de spectres obtenue présente deux points isobestiques respectivement à 365 et 498 nm, et qu'il apparaît une large bande d'absorption dont le maximum est situé à 655 nm (*fig.* 2).

L'existence de deux types de points isobestiques permet de postuler la formation de deux composés définis.

Dans le premier cas nous avons obtenu l'auroxanthine (379,5, 401,5 et 425 nm); dans le second cas il y a formation transitoire d'auroxanthine puis d'un composé bleu présentant un large pic d'absorption à 655 nm.

2° Nous avons ensuite étudié la cinétique de la disparition de la violaxanthine dans des solutions contenant des quantités différentes d'$AlCl_3$, de rapports molaires compris entre 1 et 100; pour cela, nous avons enregistré la variation de densité optique à 442 nm, en fonction du temps.

Nous avons constaté qu'il existe une relation linéaire entre la vitesse initiale de réaction et la concentration en $AlCl_3$ tant que le rapport des

molarités reste inférieur à 10. Nous avons confirmé ce résultat en mesurant la densité optique à 442 nm d'une gamme de violaxanthine et d'$AlCl_3$ dont le rapport des molarités variait de façon continue.

Nous en déduisons que la réaction débute par l'attaque d'une molécule de violaxanthine par UNE *molécule de* $AlCl_3$.

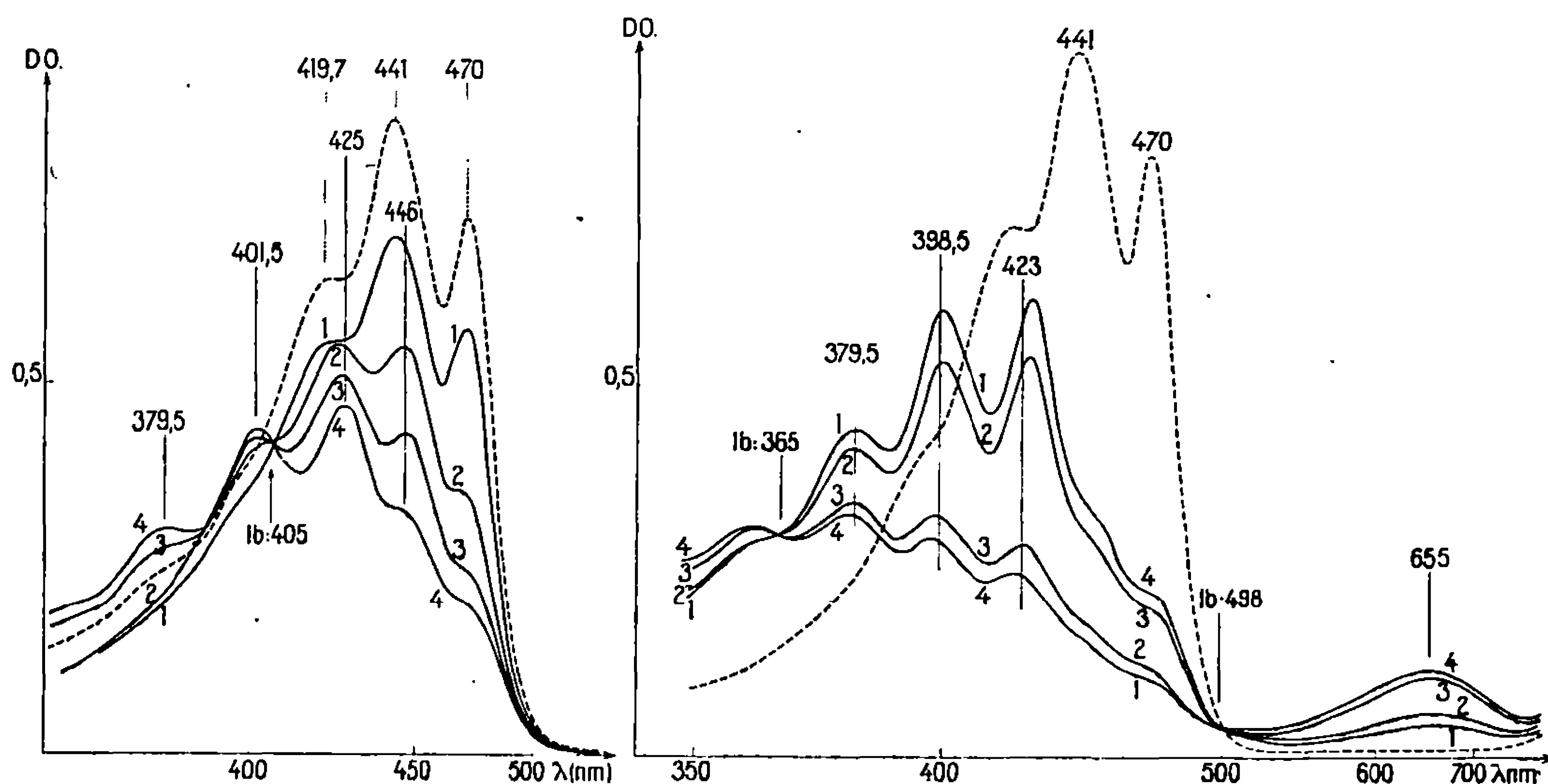
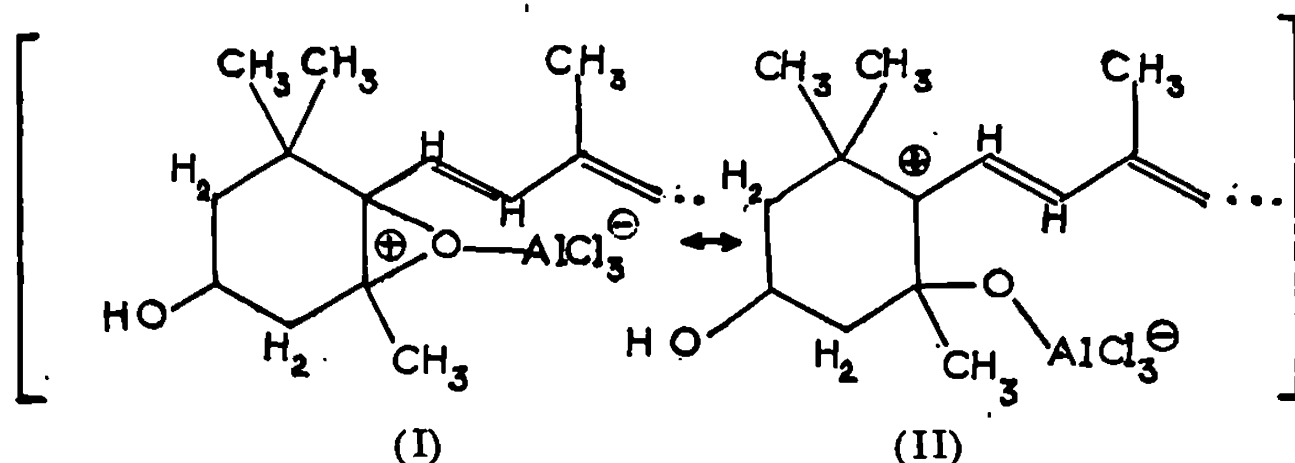


Fig. 1. Fig. 2.

Variation, en fonction du temps,
du spectre d'absorption de solutions de violaxanthine et d'$AlCl_3$
dans l'éthanol à 96° à 25°C.
---- Violaxanthine pure.
Fig. 1. — 145 molécules de $AlCl_3$ pour 100 de violaxanthine.
Courbes : 1, après 1 mn; 2, après 15 mn; 3, après 30 mn; 4, après 120 mn.
Fig. 2. — 14 500 molécules de $AlCl_3$ pour 100 de violaxanthine.
Courbes : 1, après 15 mn; 2, après 30 mn; 3, après 90 mn; 4, après 110 mn.

Il est vraisemblable que cette attaque électrophile a lieu sur l'oxygène époxydique. Cette réaction est lente : elle limite en général la vitesse globale de réaction (Parker et Isaacs, 1959) ([4]); elle justifie la cinétique d'ordre 1 observée par rapport à $AlCl_3$.



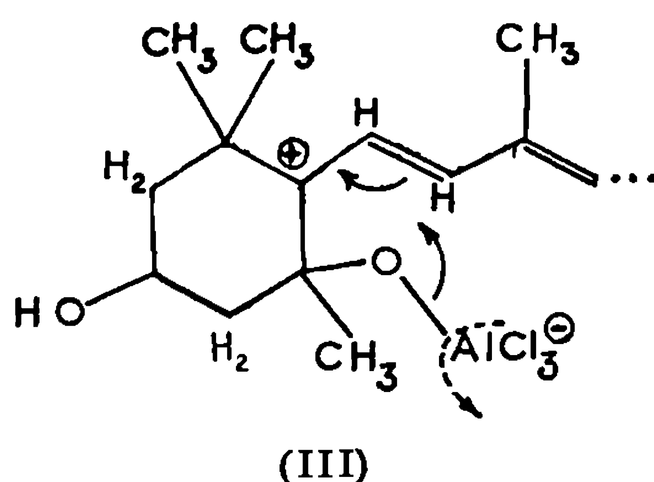
(I) (II)

L'ouverture du cycle époxydique consécutive à cette attaque, ferait donc intervenir les formes limites (I) et principalement (II).

L'existence d'un carbocation en 6, et non en 5, est conforme, d'une part à la règle de Markovnikoff (1875) ([2]), d'autre part à l'existence d'effets

stériques d'encombrement qu'il est possible de constater sur modèle moléculaire.

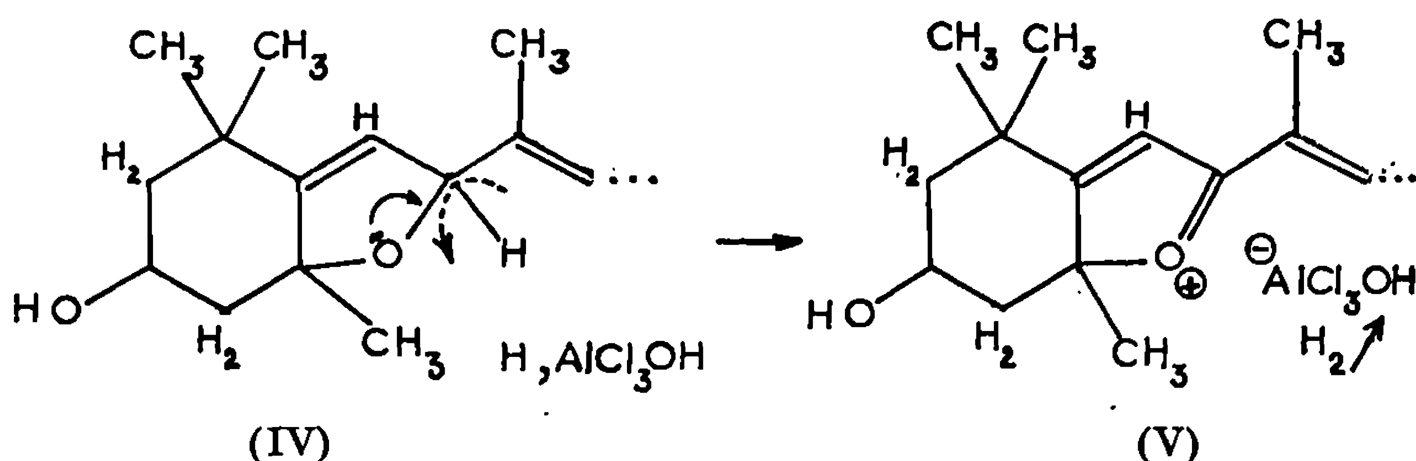
La formation d'auroxanthine (3.3'-dihydroxy-5.8-5'.8'-diépoxy-β-carotène) résulterait du réarrangement intramoléculaire du carbocation (II) : il suffit pour cela qu'il y ait rabattement (III) des doublets du système polyénique adjacents au site d'attaque. Le même mécanisme est suffisant pour expliquer l'isomérisation du second cycle époxydique à l'autre extrémité de la chaîne



(III)

3° Les réactions de la violaxanthine avec $AlCl_3$, acide à lacune électronique, sont donc formellement semblables à celles qui ont lieu en présence d'acide protonique et en particulier de HCl (Karrer, 1945) ([1]). En présence de HCl cependant il est nécessaire d'avoir des rapports de molécularité beaucoup plus élevés. De plus, on n'observe pas la formation de points isobestiques analogues à ceux de la figure 2; la transformation de l'auroxanthine intermédiaire est donc beaucoup moins spécifique.

Ce dernier résultat nous conduit à supposer que l'action de $AlCl_3$ sur l'auroxanthine fait intervenir l'acide complexe H, $AlCl_3OH$ (Nenitzesco et coll., 1955) ([3]). Il y aurait activation en présence d'eau et oxydation selon le schéma :



La formation d'un ion oxonium dans un cycle en α du système polyénique pourrait expliquer la large bande à 655 nm : la structure de ce chromophore est voisine de celle des cyanines qui présente une intense absorption dans le rouge. Ce type de réaction offre un double intérêt :

— il permet l'identification spécifique et aisée d'époxycaroténoïdes;

— il montre que certaines variations simultanées d'absorption observées

dans les chloroplastes dans les parties rouge et bleu du spectre, pourraient être le fait de réactions d'époxycaroténoïdes.

Ces hypothèses seront discutées dans une prochaine publication.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 474-475.
(2) V. MARKOVNIKOFF, *Comptes rendus*, 81, 1875, p. 728-730.
(3) C. D. NENITZESCO, M. AVRAM et E. SLIAM, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1955, p. 1266-1271.
(4) R. E. PARKER et N. S. ISAACS, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 737-799.
(5) H. Y. YAMAMOTO, C. O. CHICHESTER et T. O. M. NAKAYAMA, *Anal. Chem.*, 12, 1961, p. 1792-1793.

(*École Nationale Supérieure agronomique de Grignon,*
Laboratoire de Chimie biologique, I. N. R. A.,
Thiverval-Grignon, Yvelines.)

NOTES DES MEMBRES OU CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Différents états du système eau-carbone. Cas des graphites poreux.* Note (*) de MM. François-Michel Lang et Yves Lafargue, présentée par M. Francis Perrin.

L'adsorption d'eau sur du graphite à 25°C dépend de la géométrie de l'échantillon, ce qui est dû à une condensation capillaire sur la périphérie. Une pression de gaz inerte en favorisant cette condensation provoque l'apparition de liaisons eau-graphite L'adsorption-désorption n'est totalement réversible que jusqu'à 120°C. Aux températures plus élevées, une forte proportion d'eau est irréversiblement fixée.

Nous avons continué l'étude entreprise par F. M. Lang et H. Goenvec ([1]) relative à l'adsorption-désorption de l'eau sur le carbone. Les résultats obtenus nous ont permis de préciser le rôle de la géométrie de l'échantillon. Le carbone utilisé est du graphite nucléaire purifié par chauffage à haute température ([2]).

1. F. M. Lang et H. Goenvec ([1]) ont montré que la quantité d'eau désorbée à 75°C dépendait de la taille de l'échantillon; nous avons repris ces expériences mais en cherchant à déterminer les quantités adsorbées. Nous avons fait varier dans l'air P/Ps ([6]) de 10^{-3} à 6.10^{-1} et mesuré le gain de poids qui est plus faible pour un échantillon de $30\times30\times30$ mm que pour un échantillon de $10\times10\times10$ mm.

Dans ces derniers, ce gain de poids excède très nettement ce qu'il est possible d'admettre, d'une part en tant que volume gazeux dans les pores, d'autre part, en tant qu'adsorption « multicouche »; ceci implique donc l'existence d'eau condensée. Un équilibre stable est atteint au bout de 10 h, la prolongation à 1000 h du traitement à l'air humide n'apporte pas de variations de masse caractéristiques (test en *t* négatif).

Pour interpréter ce résultat, nous avons été amenés à envisager un processus de pénétration de l'eau en trois étapes.

a. Phase d'initiation : Le temps de latence observé avant toute augmentation de poids mesurable justifie cette étape, durant laquelle il se formerait ou s'oxyderait des complexes de surface ([3]).

b. Phase de diffusion : L'eau pénètre ensuite dans le graphite en suivant un processus obéissant à la loi de Fick. Il en découle un gradient de concentration de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon.

c. Phase de condensation : Dès que la concentration en vapeur d'eau dépasse une certaine valeur de P/Ps (valeur comprise entre 0,4 et 0,6 pour le graphite utilisé) il apparaît une condensation capillaire dans les micropores, conformément à la loi de Kelvin; celle-ci, grâce à l'élévation

locale de pression qu'elle provoque, favorise l'apparition des liaisons eau-graphite. Dans le cas de l'expérience précédente, cette condition n'est satisfaite que sur la périphérie de l'échantillon; en conséquence, la quantité relative d'eau adsorbée décroît quand la taille de l'échantillon croît.

Dès l'apparition de la condensation capillaire sur une épaisseur (*e*) de l'échantillon, il se produit un effet d' « inhibition » qui empêche le phénomène d'évoluer avec le temps. En effet, l'eau est très fortement fixée par condensation capillaire dans les micropores ($r < 100$ Å) et si l'on admet

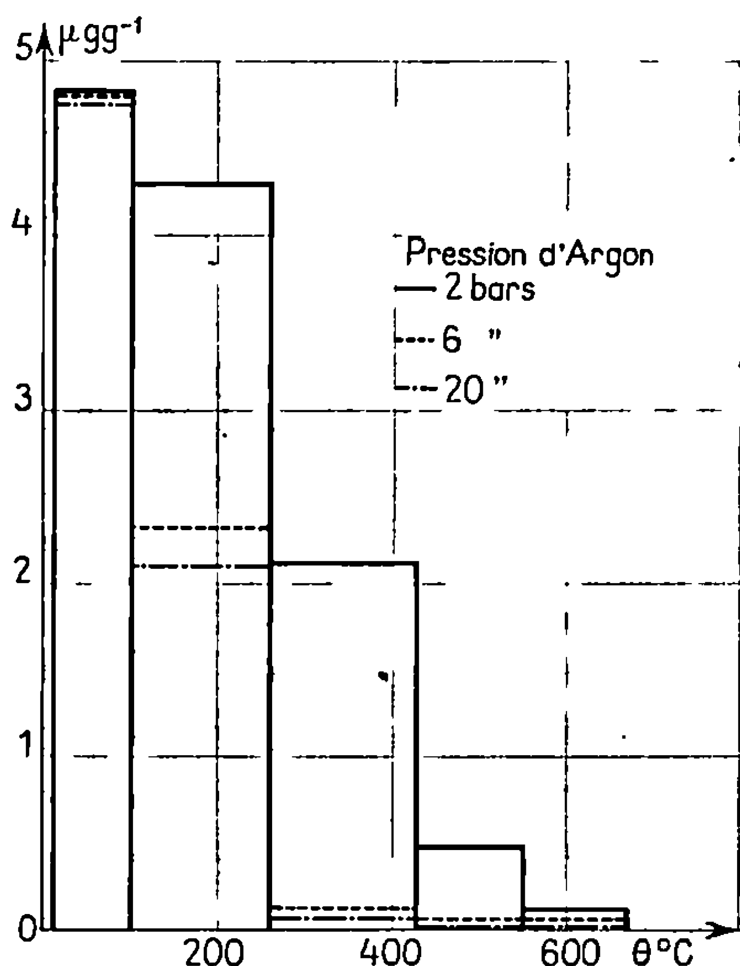


Fig. 1.

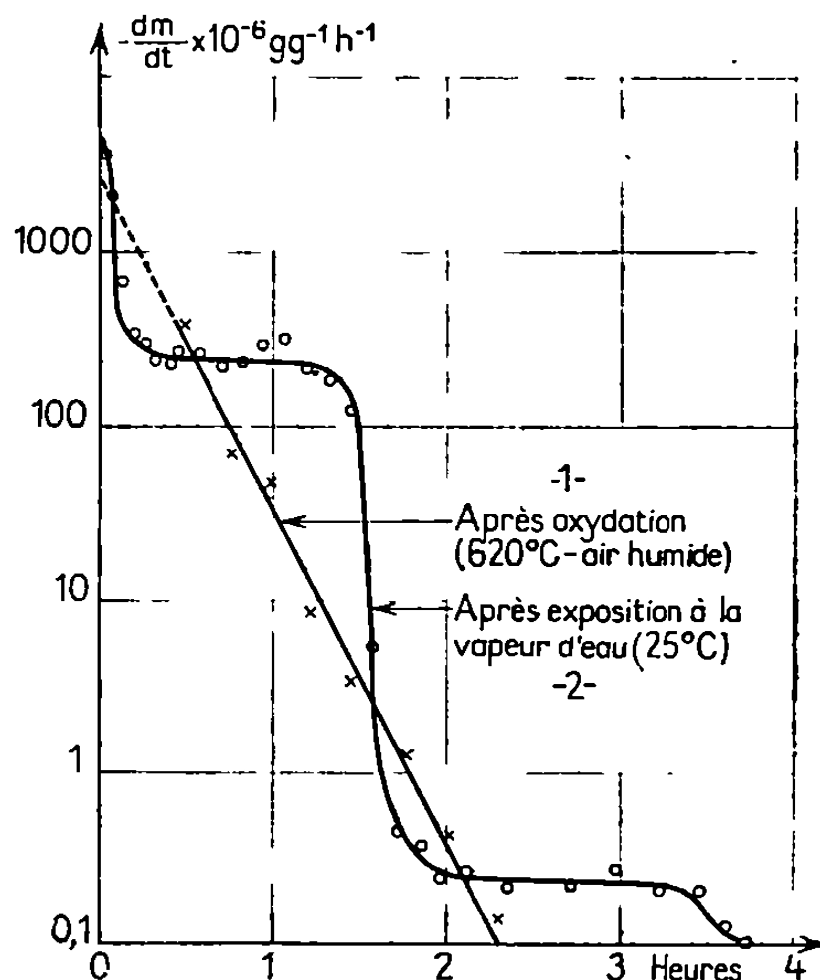


Fig. 2.

Fig. 1. — Désorption thermique par un courant d'argon.

Fig. 2. — Cinétique du dégazage (900° = C — 10^{-4} Pa.).

que ces micropores constituent la liaison indispensable entre les gros pores [ce qui a été mis en évidence par Gregg ([4])] on comprend que l'évolution future du système, vers une concentration homogène en eau, ne se fait que par diffusion au travers d'une couche d'eau liquide fortement fixée; ceci se traduit par un équilibre entre l'adsorption et la désorption. Le blocage des pores par condensation capillaire peut encore être mis en évidence par les expériences de P. Magnier qui consistent à faire passer de l'eau liquide au travers d'un morceau de graphite ([5]). Au bout d'un certain temps, l'eau ne traverse plus, ce qui indique bien un blocage du réseau de pores.

2. Cette fixation d'eau irréversible par condensation capillaire est également mise en évidence dans l'expérience suivante : on balaye des échantillons de graphite par un courant d'argon sec (moins de 0,2 µg de H_2O par litre) dont on mesure la teneur en eau après balayage. On construit

ainsi l'histogramme des quantités d'eau dégagées, en fonction de la température (*fig.* 1) et pour une pression donnée d'argon. On constate que la quantité d'eau désorbée décroît quand on augmente la pression d'argon. D'autre part l'action de la pression est irréversible : l'eau désorbée en moins ne se retrouve pas par détente, mais uniquement par combinaison d'une détente et d'une augmentation de température. La pression du gaz inerte contribue à maintenir dans les pores une certaine quantité d'air dont la concentration en eau est voisine de 15 ml/l. Sous 2 bars, la valeur de Ps correspond à une concentration de 15 ml/l, la condition $P/Ps \geqq 0,5$

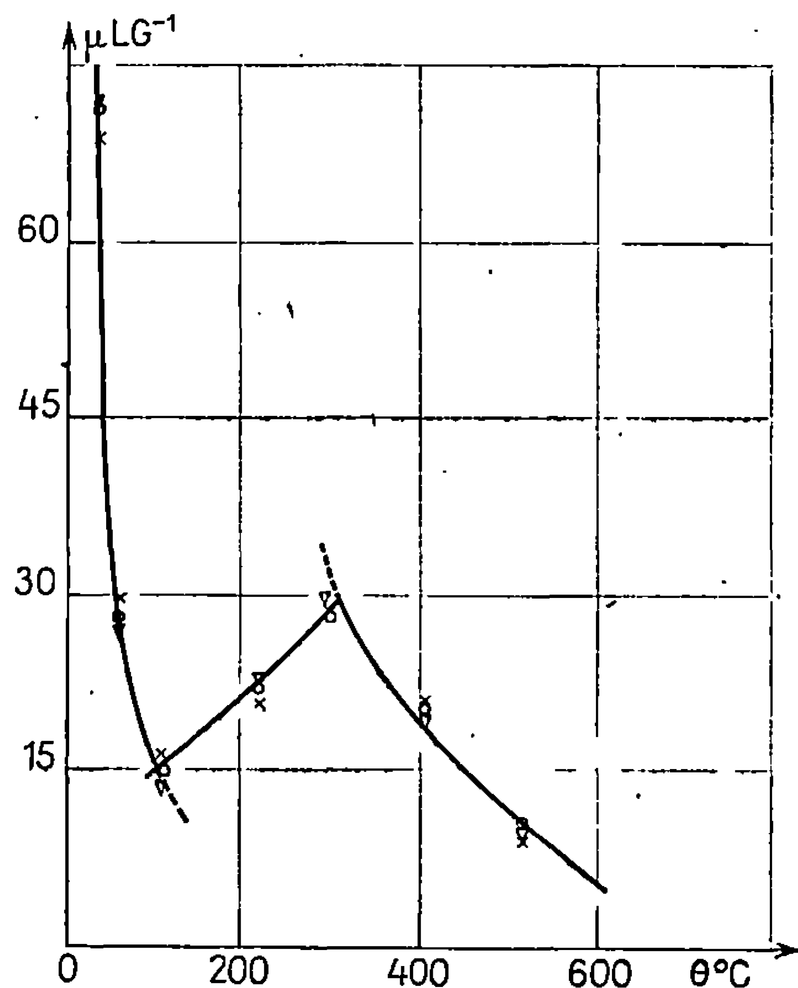


Fig. 3. — Isobare d'adsorption d'eau (18 torr).

se trouve ainsi satisfaite et la condensation apparaît. L'augmentation de pression aggrave ce phénomène car la concentration maximale en vapeur d'eau diminue (elle passe à 2 ml/l à 20 bars).

3. Expériences a la thermobalance. — Nous avons oxydé par de l'air humide à 620°C un échantillon jusqu'à obtenir une perte de poids de 5 % environ. Des expériences préliminaires ([2]) nous ont montré que dans ces conditions, une oxydation ultérieure n'altère que fort peu la surface B. E. T. de l'échantillon et le laisse ainsi sensiblement égal à lui-même pour un certain nombre de manipulations. Nous avons ensuite dégazé cet échantillon à 950°C sous une pression inférieure à 10^{-4} Pa. La désorption des produits de réaction (CO, O_2, H_2, CO_2, CH_4...) suit la loi d'Elovich (*fig.* 2 I). Ce dégazage permet d'obtenir un solide ne contenant que des traces de gaz adsorbés constitués principalement de H_2 ([2]). Après refroidissement sous vide, on expose l'échantillon à l'action de la vapeur d'eau seule à 25°C ($P/Ps = 0,9$). La quantité d'eau adsorbée

est de $950 . 10^{-6}$ g.g^{-1}. On redégaze ensuite comme précédemment (*fig.* 2 II) et bien que la composition des produits dégazés soit voisine, la désorption ne suit pas la loi d'Elovich, ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'une simple diffusion, mais également d'une action sur le graphite. La désorption se fait avec deux paliers, ce qui pourrait être le signe de l'existence de deux types de sites d'adsorption d'énergie différents. La répétition de cette expérience à diverses températures sous une pression d'eau de 18 torr, nous permet de construire un isobare tant par adsorption que par désorption qui laisse apparaître trois zones (*fig.* 3).

a. $\theta < 120^{\circ}$C : eau réversiblement fixée, présentant une faible énergie d'activation.

b. $\theta > 300^{\circ}$C : eau fortement fixée, avec une énergie d'activation beaucoup plus grande, l'adsorption d'eau se fait en deux étapes, comme dans le cas de la désorption précédente.

c. $120 < \theta < 300^{\circ}$C : zone de pseudo-équilibre entre les deux formes précédentes.

L'existence d'au moins deux types de sites sur le graphite est ainsi mise en évidence.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) F. M. LANG et H. GOENVEC, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1820.

(2) F. M. LANG et P. MAGNIER, *The action of* O_2 *and* CO_2 *at pressures greater than* 100 mbars *on pure carbon*; *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. WALKER, vol. 3, M. Dekker Inc., New-York, 1967, p. 121-209.

(3) M. M. DUBININ, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 2, p. 51.

(4) S. J. GREGG, *The surface chemistry of solids*, Chapman-Hall Ltd, 1965.

(5) P. MAGNIER, Communication privée.

(6) P, pression de la vapeur d'eau à la température θ considérée; Ps, pression maximale de la vapeur d'eau à température θ.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes diélectriques et les écarts par rapport à l'idéalité diélectrique de quelques mélanges hydroorganiques.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes diélectriques D et les écarts à l'idéalité diélectrique ($D^E = D - D^{id}$) sont déterminés à 25° pour les mélanges eau-tétraméthylènesulfone et trois systèmes binaires eau-amide. Pour les systèmes eau-DMF et eau-DMSO, on montre que, si l'on calcule D^{id} en utilisant les volumes molaires partiels, on peut retrouver à l'aide de D^E les concentrations liées à des structures privilégiées correspondant à des extrémums de diverses propriétés physicochimiques.

On a déterminé à 25° les constantes diélectriques D des solvants eau-tétraméthylènesulfone (TMS), eau-diméthylformamide (DMF), eau-N-*n*-butylacétamide (NBA) et eau N-méthylpyrrolidone (NMP) à l'aide d'un appareil du type DKO 3 de W. T. W. (« Wissenschaftlich-Technische Werkstätten ») (fréquence : 1,8 MHz).

D étant fonction des propriétés électriques des molécules, l'existence d'interactions entre les diverses espèces moléculaires d'un mélange doit se traduire par des écarts à l'idéalité diélectrique. On a donc évalué la fonction d'excès $D^E = D - D^{id}$, D^{id} étant calculé à l'aide de l'expression simplifiée de Decroocq ([1]) : $D^{id} = D_1 Y_1 + D_2 Y_2$ (I), D_1, D_2 désignant les constantes diélectriques des constituants 1 et 2 et Y_1, Y_2 les fractions en volume. [Dans l'établissement de la relation (I) la contraction est supposée négligeable ([1]) de sorte que les Y seront identifiés aux fractions en volume avant mélange].

On a obtenu des déviations négatives pour le système eau-NBA et positives pour les trois autres. La variation de D^E_{NBA} est caractérisée par une diminution très rapide quand on ajoute un peu d'eau au NBA pur, le minimum étant atteint pour 85 % vol. de NBA ($X_s = 0,45$, X_s désignant la fraction molaire du solvant organique), et par une augmentation quasi linéaire jusqu'à l'eau pure. On sait que les amides monosubstitués sont associés en chaînes grâce à un type sélectif de liaison hydrogène, lié à la configuration *trans* des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans le groupe plan —CONH—; elles présentent ainsi des valeurs élevées du facteur de corrélation de Kirkwood [$g_{BNA} = 4,84$ à 25° selon l'équation de Kirkwood si l'on adopte $\mu^0_{NBA} = 4$ D ([2])]. Aussi nous expliquons la forte diminution de D^E_{NBA}, observée lors de l'addition d'un peu d'eau à l'amide pur, par la dissociation des chaînes moléculaires de NBA. D'ailleurs l'extrapolation de D^E à partir des milieux riches en eau conduit, pour $X_s = 1$, à $D^E = -38$, d'où $D = 62,3$, ce qui correspond à $g = 3$, valeur plus proche des g des amides disubstitués qui ne subissent pas l'association en chaînes ($g_{DMF} = 1,13$ en admettant pour μ^0_{DMF} la valeur 3,86 D).

D^E_{NMP} présente un maximum (8,3₅) vers 54 % vol. de NMP ($X_s = 0,18$) et il en est de même pour D^E_{TMS} [$(D^E_{TMS})^{max} = 3,6$] vers 72 % vol. de TMS ($X_s = 0,329$), compositions voisines de $NMP.4H_2O$ et de $TMS.2H_2O$.

Eau-NBA.			Eau-NMP.			Eau-TMS.		
W ([a]).	$D^{25°}$.	D^E.	W.	$D^{25°}$.	D^E.	W.	$D^{25°}$.	D^E.
0	78,54	0	10,34	76,3	2,4	13,63	75,54	1,04
10,10	76,72	— 4,24	20,46	73,8	4,5	26,48	72,35	1,88
18,21	75,26	— 7,60	30,27	71,0	6,2	38,52	69,00	2,53
36,88	72,22	—14,89	40,18	67,8	7,6	50,05	65,42	3,00
56,37	69,48	—21,89	49,71	64,1	$8,2_5$	61,07	61,70	3,36
76,86	67,76	—27,91	59,86	59,3	8,2	80,19	54,30	3,57
84,40	68,70	—28,50	64,94	56,6	7,8	90,00	49,83	3,31
93,42	77,16	—21,84	80,00	47,7	6,0	95,12	47,03	2,79
94,80	79,76	—19,52	89,82	40,7	3,7	100	42 ([b])	0
100	100,3	0	94,97	$36,6_5$	$2,0_5$			
			100	32,2				

Eau-DMF.						Eau-DMSO.		Eau-ACN.			
W.	$D^{25°}$.	D^E ([c]).	$\bar{V}_w$.	$\bar{V}_{DMF}$.	$\bar{D}^E$ ([c]).	W.	D^E.	D^E.	$\bar{V}_w$.	$\bar{V}_{ACN}$.	$\bar{D}^E$.
$9,91_5$	76,78	2,57	$18,0_7$	$73,2_6$	2,36	10	2,4	1,9	$18,0_7$	$49,4_1$	$1,5_6$
19,98	74,65	4,78	$18,0_7$	$73,2_2$	4,40	20	4,8	$2,5_3$	$18,0_7$	$49,4_1$	$2,0_3$
29,90	72,00	6,36	$18,0_8$	$73,0_9$	5,85	30	7,3	2	$17,7_9$	$51,5_9$	$1,9_7$
39,84	68,92	7,47	$18,1_2$	$72,7_0$	6,83	40	9,6	1,4	$17,6_8$	$52,0_4$	$1,4_5$
50,01	64,96	7,76	$18,2_6$	$71,7_7$	6,87	50	11,7	0,9	$17,5_7$	$52,3_5$	$1,0_7$
60,00	60,48	7,40	$17,2_8$	$74,8_7$	7,51	60	12,9	0,5	$17,4_7$	$52,5_5$	$0,7_1$
67,14	56,73	6,57	$16,7_1$	$76,2_5$	7,12	70	13,0	0,1	$17,3_6$	$52,6_7$	$0,4_4$
77,42	51,04	5,05	$16,4_6$	$76,6_8$	5,62	80	$11,4_6$	0	$16,2_7$	$53,4_2$	$0,6_1$
90,14	43,75	2,85	$15,6_2$	$77,2_4$	3,33	90	7,5	0	$17,2_1$	$53,0_3$	$0,1_7$
95,00	40,69	$1,7_2$	$15,4_4$	$77,4_0$	1,99						

([a]) On désigne par W le poids de solvant organique contenu dans 100 g du mélange binaire.

([b]) Valeur obtenue par extrapolation à partir des mesures de Lamanna, Sciacovelli et Jannelli ([3]).

([c]) Valeurs calculées en adoptant $D^{25°}_{DMF} = 37$ ([4]).

Les D à 25° des mélanges eau-DMF ont été déjà mesurées par Douhéret et Morénas ([4]) et nos valeurs sont légèrement inférieures aux leurs. Ces auteurs ont obtenu, en évaluant D^{id} par $D^{id} = X_s D_s + X_w D_w$ (II), une variation de D^E_{DMF} en fonction de X_s présentant un minimum (— 8,25) pour $X_s = 0,45$-$0,50$, alors que l'utilisation des fractions en volume nous conduit à un maximum (7,8) pour $Y_s = 0,51$ ($X_s = 0,195$) [on aurait de même à partir des D de Douhéret et Morénas $(D^E_{DMF})^{max} = 8$ pour $Y_s = 0,51$]. Cependant le système eau-DMF présentant une forte contraction,

nous préférons calculer les fractions en volume en tenant compte des volumes molaires partiels de l'eau ($\overline{V}_w$) et du DMF ($\overline{V}_{DMF}$) : $Y_s = X_s\overline{V}_s/(X_s\overline{V}_s + X_w\overline{V}_w)$. $\overline{V}_w$ et $\overline{V}_{DMF}$ ont été déterminés à partir des densités indiquées par Geller [5]. Les nouvelles valeurs de D^E_{DMF} sont désignées par $\overline{D}^E_{DMF}$. Nous observons un maximum de $\overline{D}^E_{DMF}$ vers $Y_s = 0{,}62$ ($X_s = 0{,}27$). Comparons cette concentration à celles qui correspondent à des extrémums ou à des anomalies des propriétés physiques à 25° : max. de la contraction rapportée à une mole de solution pour $X_s = 0{,}262$; max. de $\overline{V}_w$ et min. de $\overline{V}_{DMF}$ pour $X_s = 0{,}2$; max. de la viscosité η vers $X_s = 0{,}3$; anomalies, dans l'intervalle $X_s = 0{,}2$ à $0{,}333$, des variations du rapport C_p/C_v des chaleurs spécifiques à pression et à volume constant, du coefficient de compressibilité isothermique et des enthalpies molaires partielles relatives du DMF et de l'eau, calculés par Ivanova et Geller [6] (qui suggèrent la formation d'hydrates $DMF.nH_2O$ où $n = 2$ à 4); minimum pour $X_s = 0{,}333$ de l'enthalpie d'excès ΔH^M qui est toujours négative en relation avec l'existence d'un nombre important de liaisons entre l'eau et le DMF; variation linéaire de la pression osmotique du DMF en fonction de X_s, excepté dans l'intervalle 0,2-0,333 où elle présente une forte courbure [6]. En conséquence on a pu obtenir, en évaluant D^{id} à partir des fractions en volumes déduites des volumes molaires partiels, un maximum de D^E_{DMF} pour une composition qui est située dans l'intervalle de concentration correspondant aux extrémums de diverses propriétés physicochimiques.

Douhéret et Morénas [4] ont aussi mesuré $D^{25°}$ pour les systèmes eau-diméthylsulfoxyde (DMSO) et eau-acétonitrile (ACN) et obtenu : $(D^E_{DMSO})^{max} = 2{,}65$ pour $X_s = 0{,}25$, $(D^E_{ACN})^{min} = -10{,}6$ pour $X_s = 0{,}4$. Les mélanges eau-DMSO avaient déjà été étudiés par Lindberg et Kenttämaa [7] qui avaient abouti aussi à un maximum de D^E_{DMSO} (3,1) (calculé avec les fractions molaires) pour $X_{DMSO} = 0{,}25$, mais avaient conclu, du fait de la concordance des minimums de ΔH^M, ΔG^E et $T\Delta S^E$ pour X_s voisin de 0,33, que la composition privilégiée était non 0,25 mais 0,33, résultat qu'ils interprétaient en indiquant que les aggrégats formés dans la solution sont principalement du type $DMSO.2H_2O$. Or, en évaluant D^{id}_{DMSO} par (I) et en utilisant les D de Douhéret et Morénas, nous obtenons une variation de D^E_{DMSO} en fonction de Y_{DMSO} présentant un maximum (13,2) pour 64 % vol. de DMSO ($X_{DMSO} = 0{,}314$) et l'utilisation dans (I) des volumes molaires partiels [indiqués graphiquement par Kenttämaa et Lindberg [8]] conduit à un maximum de $\overline{D}^E_{DMSO}$ pour $Y_{DMSO} = 0{,}67$, soit $X_{DMSO} = 0{,}332$, de sorte que nous retrouvons à l'aide de $\overline{D}^E$ la composition privilégiée ($X_s = 1/3$) qui avait été obtenue par Kenttämaa et Lindberg [(7), (9)] à partir des fonctions thermodynamiques d'excès. Nous remarquons en outre que $d^E = d - d^{id}$, évaluée à partir des densités (d) de Kenttämaa et Lindberg [8], présente un

maximum (0,03) pour $X_s = 0,33$; de même, les déviations de la linéarité pour la viscosité et l'indice de réfraction à 25° sont, selon Cowie et Toporowski [10], maximales pour $X_s = 0,333$.

Pour le système eau-acétonitrile la substitution de (I) à (II) change le signe de D^E comme on l'a déjà observé avec les mélanges eau-DMF et le maximum de D^E_{ACN} est obtenu pour $X_{ACN} = 0,1$. L'introduction des volumes molaires partiels que nous déterminons à partir des densités de Maslan et Stoddard [11] déplace légèrement l'abscisse de ce maximum ($X_s = 0,12$) et crée un maximum plus faible (0,61) pour $X_s = 0,64$, valeur correspondant au maximum de $\overline{V}_{ACN}$ et au minimum de $\overline{V}_w$. Les faibles écarts à l'idéalité diélectrique qui sont ici constatés sont bien en rapport avec les valeurs de ΔH^M [12], partout positives [$(\Delta H^M)^{max} = 201$ cal.mol^{-1} pour $X_s = 0,64$] excepté dans l'intervalle 0 à 0,046 [$(\Delta H^M)^{min} = -5,4$ cal.mol^{-1} pour $X_s = 0,02$]. On remarque que la chaleur différentielle de solution de l'acétonitrile est maximale pour $X_s = 0,12$, valeur qui correspond au minimum de celle de l'eau. La viscosité à 20° [12] présente un écart à la linéarité $\eta - (X_s \eta_s + X_w \eta_w)$ qui est maximal pour $X_s = 0,12$-$0,16$ et minimal vers $X_s = 0,64$.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(2) R.-Y. Lin et W. Danhauser, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1805.
(3) U. Lamanna, O. Sciacovelli et L. Jannelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 96, 1966, p. 114.
(4) G. Douheret et M. Morenas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 729.
(5) B. E. Geller, *Russ. J. Phys. Chem.*, 35, 1961, p. 542.
(6) T. M. Ivanova et B. E. Geller, *Russ. J. Phys. Chem.*, 35, 1961, p. 598.
(7) J. J. Lindberg et J. Kenttämaa, *Suomen Kemistil.*, 33 B, 1960, p. 104.
(8) J. Kenttämaa et J. J. Lindberg, *Suomen Kemistil.*, 33 B, 1960, p. 32.
(9) J. Kenttämaa et J. J. Lindberg, *Suomen Kemistil.*, 33 B, 1960, p. 98.
(10) J. M. G. Cowie et P. M. Toporowski, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2240.
(11) F. D. Maslan et E. A. Stoddard, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1146.
(12) A.-L. Vierk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 261, 1950, p. 283.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure cristalline du graphite des nodules carbonés produits par traitement d'une fonte blanche à 900°C.* Note (*) de MM. **Nguyen-Ba-Chanh** et **Édouard Sanchez**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Une fonte blanche [1], formée de cémentite et de perlite, de composition parfaitement homogène (C % 2,26), a été traitée à 900°C pendant 15 h. Les nodules carbonés qui s'étaient formés ont été isolés par dissolution du métal dans HCl, suivi d'un traitement par HF (élimination de silicium).

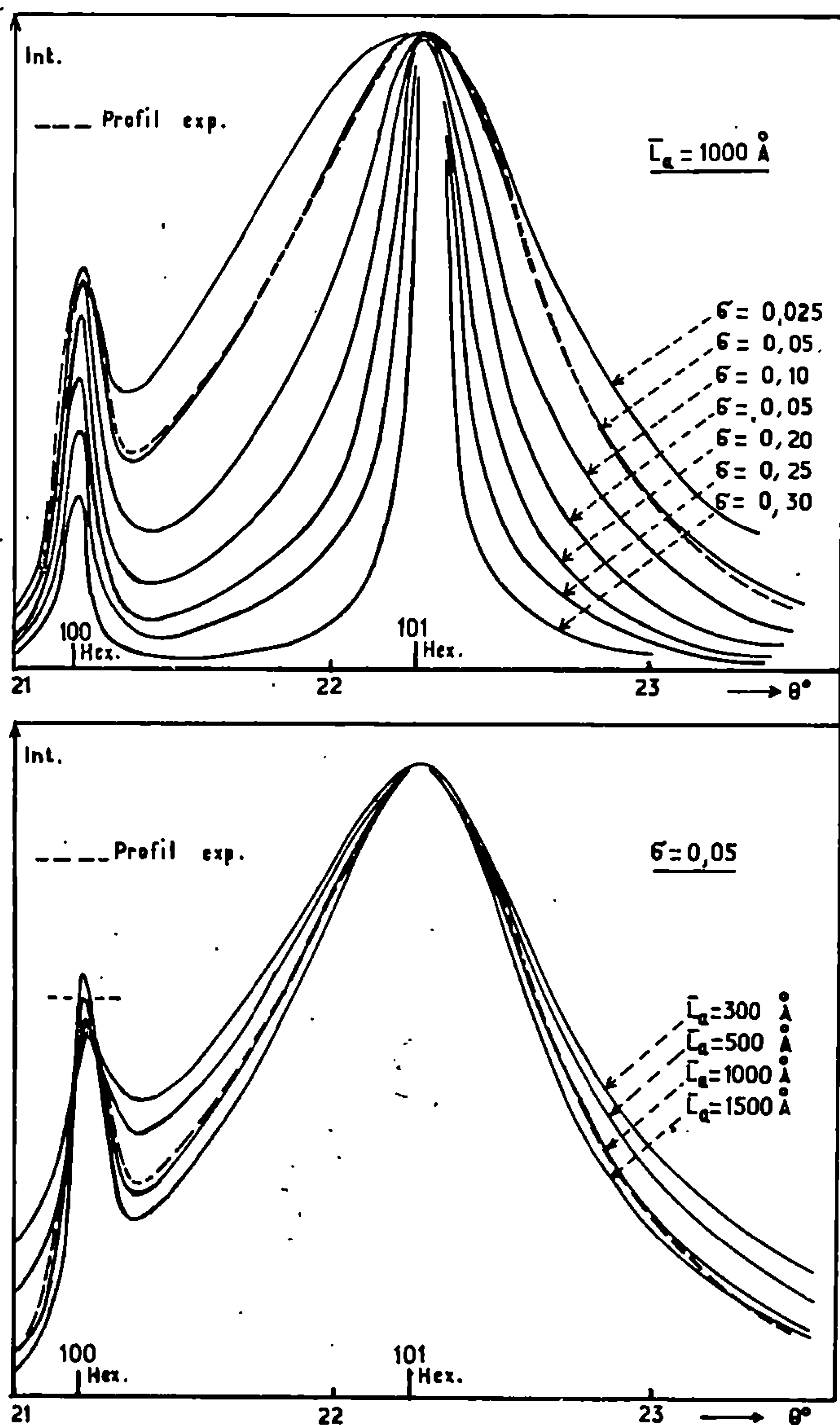
D'après les diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda_{CuK_\alpha} = 1{,}540$ Å), le carbone obtenu présente une structure qui l'assimile à celle d'un carbone prégraphitique : les « raies » $00l$ correspondent à une équidistance moyenne entre plans graphitiques $d_{002} = 3{,}365$ Å (degré de graphitation : $g \simeq 0{,}88$). La présence de raies $11l$ aussi bien que le profil de « bandes » 10 Z ne permettent pas d'assimiler cette structure au type ordinaire des prégraphites, appelés « turbostratiques » [2].

Nous avons fait l'hypothèse que cette structure était une solution solide de graphite hexagonal (séquences ABAB...) et de graphite rhomboédrique (séquences ABCABC...) avec prédominance des séquences hexagonales. Dans cette hypothèse, les translations horizontales $a/3$, $2\,b/3$ sont celles d'un graphite parfait mais le signe de ces translations est quelconque de sorte que se réalise une séquence du type ABABCACBABC... dans un désordre parfait. Nous avons admis que la fréquence statistique des séquences hexagonales du type ABA que nous représentons par la valeur $(1/3 + 2\sigma)$ est comprise entre $1/3$ (autant de séquences hexagonales ABA que de séquences rhomboédriques ABC) et 1 ($\sigma = 1/3$, graphite hexagonal pur). La figure réciproque d'un tel graphite est représentée par des taches de diffraction hkl, avec $l = 2\,n$, seulement pour la condition $-h + k = 3n$ (et, de ce fait, le diagramme de poudre fait apparaître les raies 002, 004, 110, ...) et par des lignes de diffraction hkZ lorsque $-h + k = 3\,n \pm 1$ sur lesquelles l'intensité varie d'une façon continue avec Z (et, de ce fait, le diagramme de poudre fait apparaître la bande modulée 10 Z qui répond à cette condition). Sur ces lignes réciproques, l'intensité varie théoriquement de façon que $|\hat{F}_{hkZ}|^2$ soit proportionnelle à

$$M(Z) = \frac{1 - 3\sigma}{1 - 2\sqrt{3\sigma}\cos 2\pi Z + 3\sigma} - \frac{(1 - 3\sigma)\cos 2\pi Z}{1 - 6\sigma\cos 4\pi Z + 9\sigma^2} \quad (^3).$$

Cette formule nous a permis de calculer le profil théorique de la bande 10 Z pour les valeurs de σ comprises entre 0 et 0,30 et, pour chacune des valeurs de σ, la déformation du profil qui proviendrait de la finesse

des cristallites composant les nodules de carbone. Cette déformation est peu sensible à la variation de $\overline{L}_c$ (épaisseur moyenne des cristallites dans la direction d'empilement des plans) mais beaucoup plus sensible à la variation de $\overline{L}_a$ (diamètre moyen des plans graphitiques).



Profils théoriques de la bande 10 Z.

Le profil de la bande 10 Z enregistrée sur diffractomètre se superpose presque parfaitement à une des courbes théoriques calculées, celle qui correspond à : $\sigma \simeq 0{,}05$ et $\overline{L}_a \simeq 1000$ Å.

Ce résultat montre que le carbone obtenu par recuit d'une fonte blanche est réellement une « solution solide » non ordonnée mais parfaitement cristalline du graphite hexagonal et rhomboédrique (4) et qu'un traite-

ment de 15 h à 900°C conduit à un graphite où la proportion de séquences hexagonales, dans une suite statistique de plans (A, B, C) est de 60 % et le diamètre moyen des cristallites est $\overline{L}_a \simeq 1000$ Å.

On peut suivre la régularisation de la structure de ces cristallites en les soumettant à un recuit prolongé à haute température (T > 2 000°C) : la structure tend vers celle d'un graphite purement hexagonal.

Recherche effectuée dans le cadre de la R. C. P. n° 3.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) Le Centre Technique des Industries de la fonderie nous a fourni des échantillons de fonte blanche.

(2) Plans graphitiques parfaits régulièrement équidistants mais ne dérivant plus exactement les uns des autres par la translation $a/3$, $2\,b/3$, $c/2$ caractéristique de la séquence des plans ABABAB... de la structure du graphite hexagonal.

(3) *Les Carbones*, Masson, Paris, 1, 1965, p. 87 (P. Marce, *Thèse*, Bordeaux).

(4) On sait qu'on peut faire apparaître des séquences rhomboédriques au sein d'un graphite hexagonal par broyage prolongé ou par pression unidirectionnelle accompagnée d'une rotation (H. Gasparoux, *Carbon*, 5, 1967, p. 441). On obtient ainsi un mélange de graphite hexagonal et de graphite rhomboédrique, en deux phases distinctes.

(Laboratoire de Cristallographie,
Institut de Magnéto-Chimie du C. N. R. S., Bordeaux, Gironde.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mise en évidence d'un équilibre de dismutation de l'osmium heptavalent.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Beaufils**, **Michel Hellin** et **Fernand Coussemant**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude spectrophotométrique des mélanges d'osmium-VIII et d'osmium-VI, par la mise en évidence d'un équilibre de dismutation de l'osmium-VII, permet d'interpréter les résultats cinétiques obtenus pour l'oxydation de l'éthanol par l'osmium-VIII.

Une publication récente montre que l'osmium-VII peut apparaître au cours de la réduction des osménates [1]. Il apparaît ici que cette forme heptavalente est en équilibre de dismutation avec les formes hexavalente et octavalente.

1. Étude spectrophotométrique. — La densité optique de mélanges d'osmiate de potassium et de tétroxyde d'osmium ne varie pas de façon linéaire avec leur composition. Ceci est illustré dans la figure 1 où l'on a représenté, à titre d'exemple, la variation de densité optique D observée 3 600 Å lorsqu'on oxyde progressivement une solution d'osmium-VI par l'hypochlorite. On peut rendre compte de l'écart apparent observé en admettant l'existence d'un équilibre entre les formes VI, VII et VIII de l'osmium :



$$(1) \qquad 2\,\text{Os-VII} \overset{K}{\rightleftharpoons} \text{Os-VI} + \text{Os-VIII}$$

Soient a, $(a - z)$ et $2y$ les concentrations respectives en osmium total, en osmium-VIII et en osmium VII. Dans l'exemple donné le nombre N de méquiv $g.l^{-1}$ d'oxydant ajouté à la solution est lié à ces variables par la relation

$$N = 2(a - z + y) = 2(a - x),$$

où $(a - x)$ représente la concentration apparente en osmium-VIII.

En résolvant par rapport à y l'équation d'équilibre (1), écrite à partir des notations précédentes $4Ky^2 = (a - x - y)(x - y)$, on montre que la fraction d'osmium-VII présent dans la solution est représentée par une fonction du taux de réduction ($\mathfrak{T} = x/a$) indépendante de a, symétrique par rapport à l'axe d'abscisse $\mathfrak{T} = 0{,}5$ et maximale pour cette valeur de $\mathfrak{T}$.

Si l'on désigne par e_6, e_7, e_8 les coefficients d'extinction respectifs de Os-VI, Os-VII et Os-VIII, on peut d'autre part établir la relation suivante :

$$(2) \qquad \bar{e} - \bar{e}_0 = (2e_7 - e_6 - e_8)\,\frac{y}{a}$$

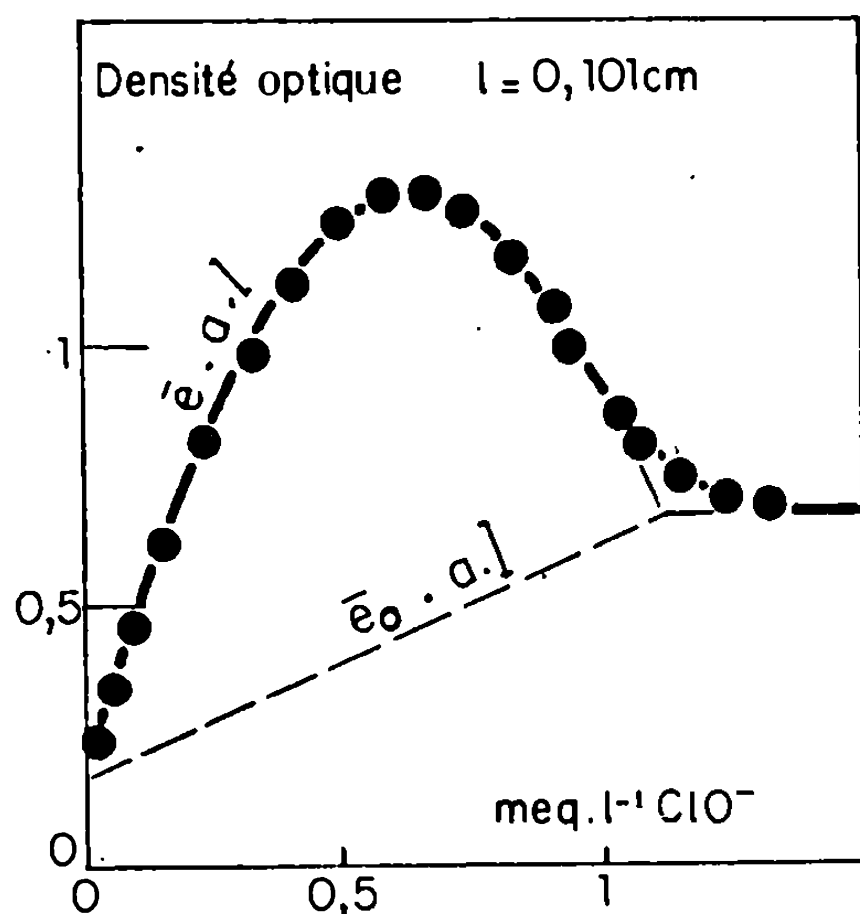
en appelant $\bar{e} = D/al$ le coefficient d'extinction apparent du mélange, et $\bar{e}_0 = e_8(1 - \mathfrak{T}) + e_6\mathfrak{T}$ le coefficient d'extinction fictif qu'on obtiendrait pour un mélange de Os-VIII et Os-VI en l'absence de l'équilibre (1).

On vérifie sur la figure 2 que la variation de $\bar{e} - \bar{e}_0$ en fonction de $\mathfrak{T}$ présente bien la symétrie prévue pour y/a. En outre, les résultats du tableau I montrent que l'écart maximal $(\bar{e} - \bar{e}_0)_{max}$ est bien indépendant de a.

TABLEAU I.

Oxydant ou réducteur utilisé......	$S_2O_8^-$.			$S_2O_3^=$.		ClO^-.
Osmium total ($mM.l^{-1}$).........	1,14	1,71	2,85	1,78	2,56	5,57
$(e - e_0)_{max}$ ($mM^{-1}.l.cm^{-1}$).......	1,43	1,49	1,53	1,46	1,51	1,50

La constante de dismutation de Os-VII peut être calculée si l'on connaît, outre $\bar{e} - \bar{e}_0$, la valeur des coefficients e_6, e_7, e_8. Les deux premiers peuvent



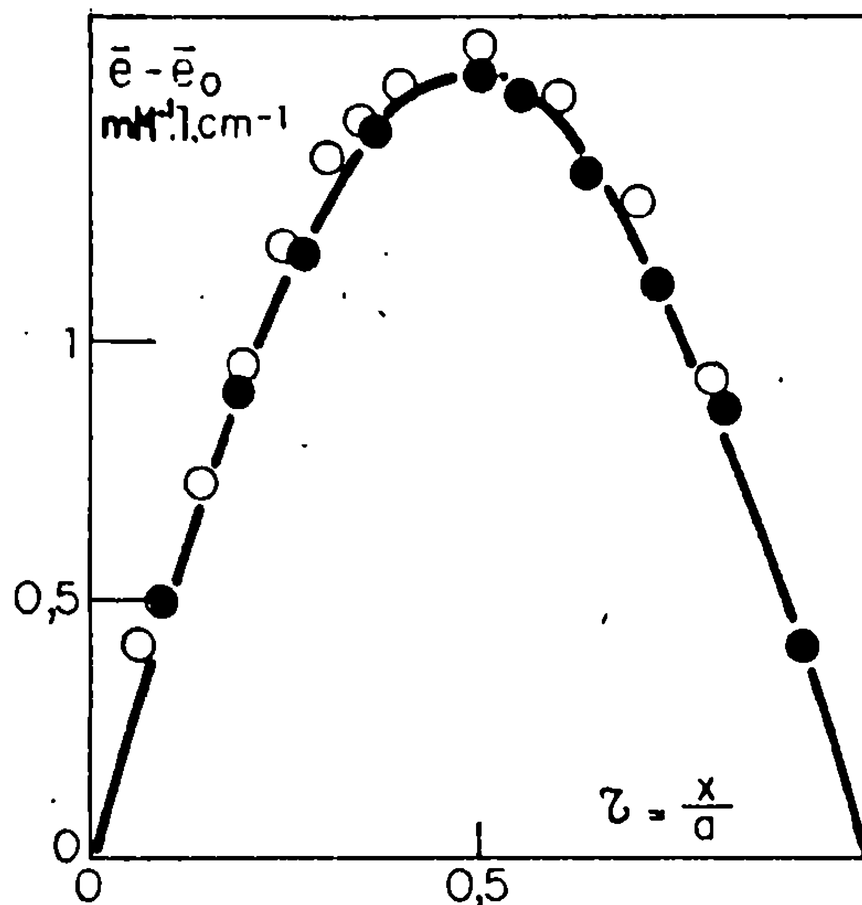


Fig. 1. Fig. 2.

Oxydation d'une solution d'osmiate de potassium.
$[OsO_4^=] = 5,57\ mM.l^{-1}$, $[KOH] = 1,045\ M.l^{-1}$
● spectrophotométrie; ○ cinétique.

être mesurés directement sur les solutions pures de Os-VI et Os-VIII et e_7 est accessible expérimentalement si on limite la proportion de l'une des formes extrêmes (Os-VI ou Os-VIII) à une faible valeur. En effet, comme l'équilibre (1) est fortement déplacé, il n'existe plus alors que deux espèces en solution. A partir des valeurs $e_6 = 0,308$, $e_7 = 3,39$ et $e_8 = 1,25\ mM^{-1}.l.cm^{-1}$ et $(\bar{e} - \bar{e}_0)_{max} = 1,5\ mM^{-1}.l.cm^{-1}$, on calcule une constante d'équilibre de dismutation égale à 0,13.

2. Étude cinétique (réduction de l'osmium-VIII par l'éthanol). — L'équilibre de dismutation mis en videnee par spectrophotométrie influence la cinétique apparente de la réduction de l'osmium-VIII par un excès d'éthanol (10 à 100 fois la quantité d'osmium). La réaction est suivie ampérométriquement à l'aide d'une micro-électrode de platine tournante

TABLEAU II.

Temps (mn).	i (μA).	v (μA.mn⁻¹).	$\mathfrak{S}$.	$\frac{y}{a}$.	F($\mathfrak{S}$).	k_8 (mn⁻¹).
0	30	19	0	0,0	0,00	–
0,16	27,6	16	0,08	0,08	0,09	0,57
0,27	15,5	13,5	0,15	0,14	0,18	0,65
0,39	24	11,7	0,20	0,18	0,25	0,65
0,53	22,5	9,95	0,25	0,23	0,34	0,64
0,69	21	8,40	0,30	0,26	0,44	0,64
0,89	19,5	7,20	0,35	0,27	0,56	0,63
1,10	18	6,0	0,40	0,28	0,70	0,63
1,75	15	3,77	0,50	0,30	1,08	0,62
2,80	12	2,27	0,60	0,28	1,72	0,60
4,80	9	0,11	0,70	0,24	2,84	0,60
9,25	6	0,04	0,80	0,18	5,50	0,60

Réduction Os-VIII *par* C_2H_5OH.

[KOH] = 1,045 M.l⁻¹, $[OsO_4]$ = 2,56 mM.l⁻¹, $[C_2H_5OH]$ = 33,4 mM.l⁻¹.

polarisée à — 0,3 V par rapport à une électrode au calomel saturée. On enregistre la variation d'intensité du courant en fonction du temps. Les données de la littérature [(1), (2)] montrent que dans ces conditions on dose globalement l'osmium-VII et l'osmium-VIII et nous avons vérifié la proportionnalité du courant à cette concentration globale.

En adoptant les mêmes notations que précédemment l'intensité du courant s'exprime donc par $i = 2\alpha(a - z + y) = 2\alpha(a - x)$, α étant une constante correspondant au transfert d'un électron sur la cathode.

Si l'on suppose que l'osmium-VIII et l'osmium-VII sont réductibles directement par le coréactif organique et que l'équilibre de dismutation (1) s'établit rapidement par rapport au processus de réduction, la vitesse de réaction globale, accessible à l'expérience, s'écrit :

$$(3) \qquad v = -\frac{1}{2\alpha}\frac{di}{dt} = \frac{dz}{dt} - \frac{dy}{dt} = k_8(a - z)^m + k_7 y^n.$$

Les résultats obtenus faisant apparaître une dépendance linéaire de la vitesse initiale vis-à-vis de la concentration d'osmium-VIII, on admettra que l'ordre par rapport à ce réactif reste égal à 1 en cinétique courante ($m = 1$). L'osmium-VII ne pouvant être isolé, les paramètres k_7 et n ne sont pas connus. L'ensemble de nos résultats expérimentaux suggère néanmoins que le terme $k_7 y^n$ est négligeable, sinon nul, au moins dans les milieux suffisamment alcalins (1,045 M.l⁻¹ en potasse).

Compte tenu des notations déjà explicitées, l'expression de la vitesse se réduit alors à

$$(4) \qquad v = k_8 a\left(1 - \mathfrak{S} - \frac{y}{a}\right) = v_0\left(1 - \mathfrak{S} - \frac{y}{a}\right).$$

Par la mesure des pentes des tangentes à la courbe $i = f(t)$ on peut donc connaître la variation de y/a en fonction de $\mathfrak{S}$ (tableau II). Les valeurs ainsi

obtenues permettent de recalculer [équation (2)] le terme $\bar{e} - \bar{e}_0$ et l'accord entre les deux séries de mesures indépendantes est satisfaisant (*fig.* 2).

L'équation (2) s'écrit également

$$\frac{d\mathfrak{C}}{1 - \mathfrak{C} - \frac{y}{a}} = k_8\, dt.$$

Une autre vérification, cinétique cette fois, consiste donc, connaissant K, à calculer numériquement l'intégrale

$$F(\mathfrak{C}) = \int_0^{\mathfrak{C}} \frac{d\mathfrak{C}}{1 - \mathfrak{C} - \frac{y}{a}},$$

puis à s'assurer que les courbes expérimentales $i = f(t)$ obéissent à une équation de la forme $F(\mathfrak{C}) = k_8 t$. Les résultats du tableau calculés avec $K = 0{,}13$, montrent que cette équation est bien vérifiée, au moins jusqu'à 80 % d'avancement de la réaction.

Conclusion. — L'étude spectrophotométrique des mélanges d'osmium-VI, VII et VIII montre que ces trois degrés de valence sont en équilibre de dismutation en milieu alcalin.

Les résultats obtenus dans l'étude cinétique de l'oxydation de l'éthanol par l'osmium-VIII s'interprètent en tenant compte de cet équilibre considéré comme rapidement établi et en admettant que l'osmium-VII n'est pas réductible directement par l'alcool.

G. Tridot et coll. [1] suggèrent que seule la forme complètement dissociée de l'acide osménique est réductible en osmium-VII. Le travail en cours, qui fera l'objet d'une publication ultérieure, indique que la constante d'équilibre mise en évidence est une constante complexe qui dépend de l'alcalinité. On verra qu'on peut en déduire une constante réelle si l'on admet que l'équilibre de dismutation fait intervenir uniquement l'ion OsO_6^{4-}.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) J. C. Bavay, G. Nowogrocki et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, n° 6, p. 2030-2032.

(2) J. Périchon, S. Palous et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, n° 5, p. 982-988.

(*Institut Français du Pétrole,*
4, avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les variations de la tension superficielle et le tracé de la courbe électrocapillaire du cuivre au cours du polissage électrolytique dans l'acide orthophosphorique.* Note (*) de M. **Bernard Pointu**, Mme **Denise Laforgue-Kantzer** et M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons pu tracer la courbe électrocapillaire du cuivre solide et eu déduire quelques renseignements sur les grandeurs caractérisant la double couche électrochimique.

Si l'on ne peut encore facilement mesurer la tension superficielle d'un métal solide, on peut en évaluer les variations quand on modifie de façon connue l'un des paramètres dont elle dépend. Ainsi nous avons mesuré les variations de tension superficielle d'une surface anodique de cuivre en fonction du potentiel, au cours du polissage électrolytique de cette surface dans l'acide orthophosphorique ([1]). Nous avons utilisé pour cela une goutte posée sur la surface horizontale de l'anode et projetée, très agrandie, sur un écran; nous avons filmé simultanément l'image de la goutte et les indications d'un voltmètre numérique fournissant la différence de potentiel entre l'anode et une électrode de référence au calomel. Le dépouillement des films a ainsi permis de suivre les déformations de la goutte en fonction du potentiel du métal.

Les dimensions 2 R et H de la goutte (*fig.* 1) étant mesurées, on en déduit par la méthode de Mack ([2]) la valeur de l'angle de raccordement θ, puis la variation de la tension superficielle γ_M du métal quand θ passe de la valeur θ_1 à la valeur θ_2 par la relation

$$\Delta\gamma_M = \gamma_{GS}(\cos\theta_1 - \cos\theta_2),$$

Cette relation est déduite de la formule d'Young :

$$\gamma_{GM} - \gamma_{SM} = \gamma_{GS}\cos\theta,$$

compte tenu de ce que les termes γ_{GS}, γ_{GM} et γ_S (tension superficielle goutte-solution, goutte-métal, solution-air) sont constants.

La concentration du bain, la position des électrodes, etc. restant strictement identiques, nous avons effectué une centaine de mesures dont les résultats ont été regroupés sur la figure 2, en portant la tension superficielle en ordonnée et le potentiel électrique V en abscisse. La frontière du domaine occupé par l'ensemble des points obtenus présente une allure parabolique.

Ce résultat expérimental peut s'interpréter à partir de l'équation d'adsorption de Gibbs, dont l'intégration conduit à la relation

$$\gamma = \gamma_M - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{e}(\eta - \eta_M)^2 - \frac{\Sigma W_i}{S},$$

γ_M est l'énergie superficielle en l'absence de charge et correspond au maximum de la courbe $\gamma(V)$; η est la surtension; e est l'épaisseur de la double couche dont la permittivité est ε. Le terme $\Sigma W_i/S$ représente l'énergie chimique apparaissant dans les domaines de perturbation. Une courbe rigoureusement parabolique correspond à $\Sigma W_i = 0$, c'est-à-dire pour chaque valeur de η à la plus grande valeur possible de γ, en supposant e et ε

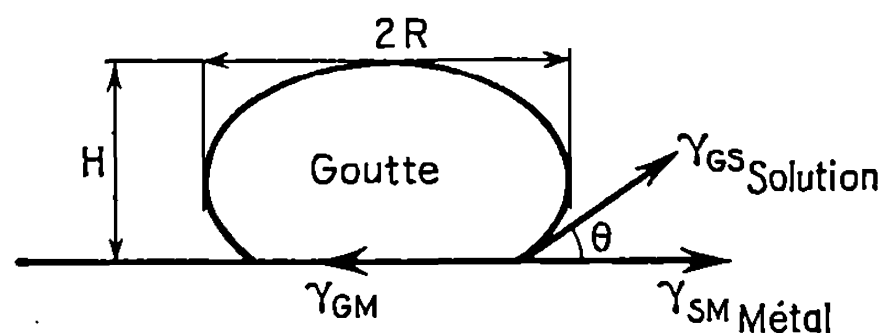


Fig. 1.

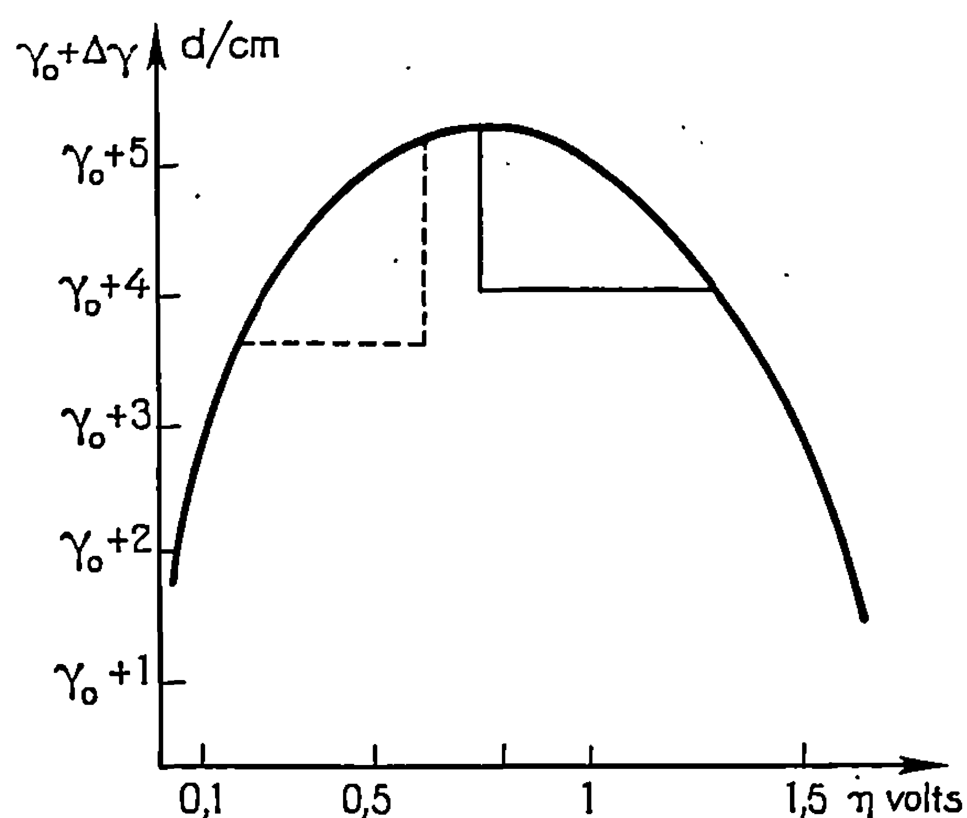


Fig. 2.

——— Zone d'oscillations de potentiel;
- - - - - - - - Zone de perturbations électrochimiques.

constants. Les points expérimentaux situés à l'intérieur de la parabole correspondent à des valeurs de W_i non nulles.

Dans cette interprétation, la frontière d'aspect parabolique de la figure 2 aurait le sens d'une courbe électrocapillaire classique. La valeur réelle de la tension superficielle est inaccessible par cette méthode. Le potentiel correspondant au maximum de cette courbe est assez bien déterminé et voisin de 0,6 V. Il est supérieur à cette valeur (0,7 à 0,8 V) quand la surface de l'anode est orientée vers le haut (cas de la figure 2) et inférieur (0,4 à 0,5 V) quand cette surface est orientée vers le bas. Si ce maximum a le sens physique d'un maximum électrocapillaire, correspondant à une charge électrique superficielle nulle, il doit subir, comme c'est le cas pour les courbes électrocapillaires de métaux liquides, des déplacements dus

à la variation de capacité de la double couche électrochimique. Cette interprétation justifie la différence observée selon que la position de l'anode permet ou non l'accumulation des produits d'attaque, entraînant une modification de la capacité.

La courbe permet d'autre part d'atteindre une valeur approchée de l'épaisseur e de la double couche électrochimique considérée comme un simple condensateur :

$$e = \frac{\varepsilon}{e} \frac{(\eta - \eta_M)^2}{\gamma_M - \gamma}.$$

Après discussion de la valeur de ε, cette expression de l'épaisseur de double couche conduit à des valeurs de l'ordre de quelques centaines d'angströms si la surface active de l'anode est horizontale et dirigée vers le haut; et de quelques dizaines d'angströms lorsque cette même surface est orientée vers le bas.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) B. POINTU, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Lyon, n° 247, 1967.
(2) G. L. MACK, *J. Phys. Chem.*, 40, 1936, p. 159 et 169.

(*Section de Recherches de Mécanique ondulatoire appliquée,*
Faculté des Sciences de Lyon, Rhône
et *Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences de Reims, Marne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductimétrie dans le trichlorure d'antimoine fondu à 99°C.* Note (*) de MM. **Philippe Texier** et **Jean Desbarres**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude conductimétrique, avec des électrodes d'antimoine, de solutions de $AlCl_3$ dans $SbCl_3$ fondu à 99°C, montre que ce composé est un électrolyte fort. Le rôle de l'eau, soluté accidentel, est précisé.

Davies, Porter et Baughan [1], Jander et Swart [2] ont montré que les composés $(C_6H_5)_3CCl$, TlCl, ... se comportaient, en solution dans $SbCl_3$, comme des électrolytes forts. Ils ont effectué des mesures conductimétriques à l'aide d'électrodes de platine poli, à des températures et dans des domaines de concentrations très différents.

Nous présentons ici les résultats obtenus avec des électrodes d'antimoine, au cours d'une étude par conductimétrie de solutions de TlCl, $(C_6H_5)_3CCl$, $AlCl_3$ dans $SbCl_3$ fondu à 99°C.

Dans ce solvant, une étude potentiométrique [3] a montré que l'utilisation d'électrodes d'antimoine était préférable à celle d'électrodes de platine poli.

D'après Fuoss et Accascina [4] l'équation limite approchée de conductivité est $\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}682\,\Lambda_0 + 42{,}16)\sqrt{c}$, Λ est la conductivité équivalente d'une solution d'électrolyte de concentration C; Λ est lié à la conductivité spécifique χ, paramètre expérimental, par la relation $\Lambda = 1000\,\chi/C$.

Les coefficients numériques sont calculés en prenant les valeurs de 0,0184 poise pour le coefficient de viscosité η et 30,4 pour la constante diélectrique de $SbCl_3$ à 99°C.

Nos résultats confirment que $(C_6H_5)_3CCl$ et TlCl sont des électrolytes forts en solution dans $SbCl_3$. Par contre, $AlCl_3$ est généralement considéré comme un électrolyte faible. Nous avons voulu déterminer la constante de son équilibre de dissociation



$$AlCl_3 + SbCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + SbCl_2^+$$

par une étude conductimétrique de réactions d'échange de la particule Cl^-.

Le manque de reproductibilité des résultats nous a conduits à étudier l'influence de l'eau, soluté accidentel, sur ces dosages :

a. Influence de l'eau sur la conductivité du solvant et des solutions de $(C_6H_5)_3CCl$. — Les solutions de H_2O dans $SbCl_3$ ne sont pas conductrices [5]. L'eau n'influe pas sur la conductivité de solutés donneurs de Cl^- comme $(C_6H_5)_3CCl$.

b. Influence de l'eau sur la conductivité des solutions de $AlCl_3$. — Les courbes de la figure 1 montrent que la conductivité équivalente Λ

de $AlCl_3$ dépend de la concentration d'eau dans la solution. Ces courbes présentent des maximums. La position des maximums et la première partie de chaque courbe semblent dépendre de la concentration en eau dans la solution. Pour les faibles teneurs en eau (courbes 1 et 2) et les fortes concentrations en $AlCl_3$ (partie des courbes après le maximum) les courbes coïncident en une droite indépendante de la valeur de la concentration de l'eau.

c. Dosage conductimétrique de H_2O par $AlCl_3$. — La figure 2 (*a*) montre la variation de conductivité χ d'une solution de H_2O au cours de

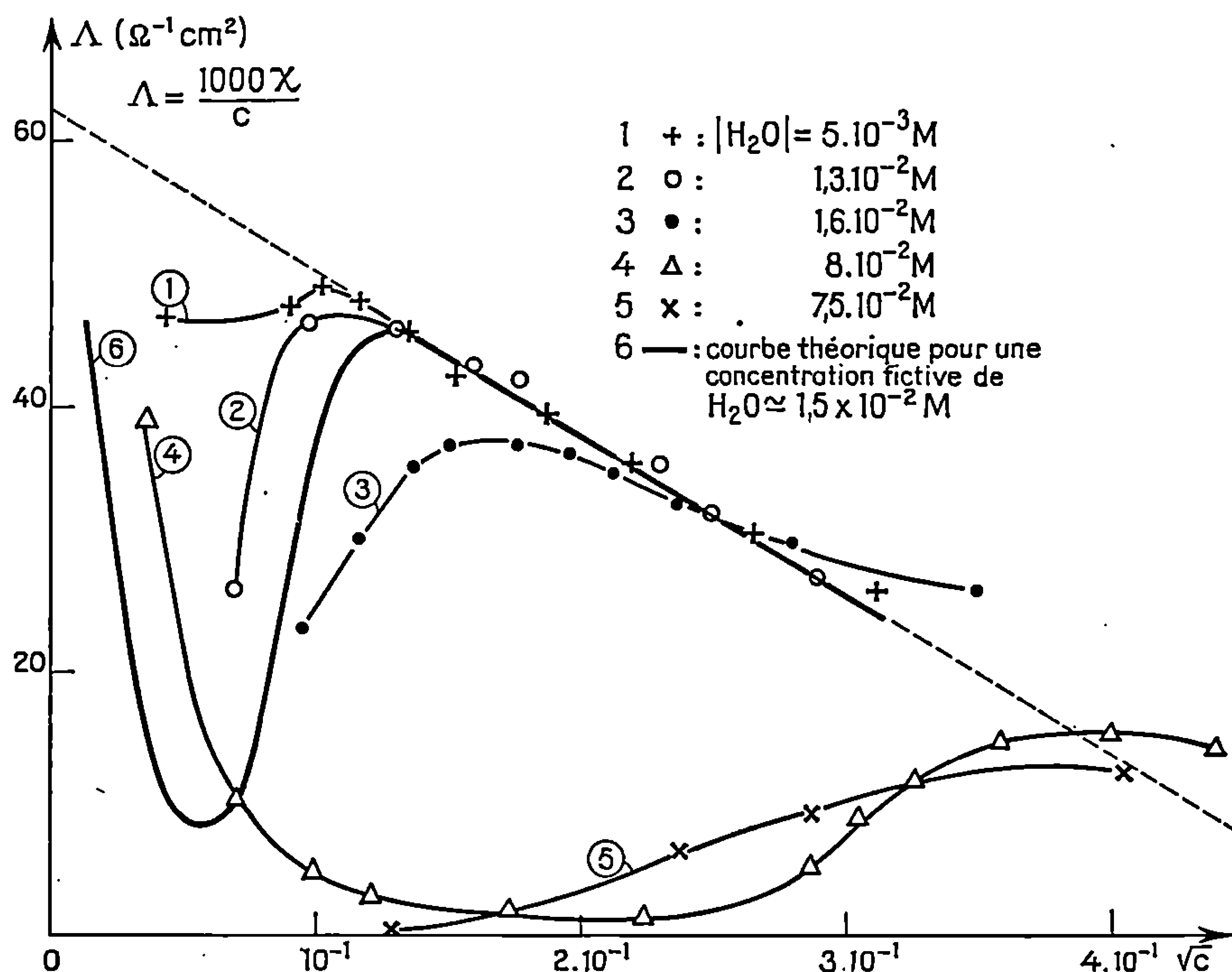


Fig. 1. — Influence de la concentration en H_2O sur la conductivité de solutions de $AlCl_3$ dans $SbCl_3$ fondu à 99°C.

son dosage par $AlCl_3$. Avant le point équivalent χ ne varie pas et un précipité apparaît dans la solution. Après le point équivalent, le précipité se redissout et χ croît. Nous proposons les schémas de réactions suivants :

Avant le point équivalent :



$$H_2O + AlCl_3 \rightarrow AlOCl \downarrow + 2HCl \uparrow$$

Après le point équivalent :

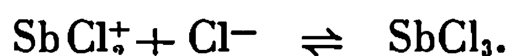


$$AlOCl \downarrow + AlCl_3 + SbCl_3 \rightleftharpoons (Al_2OCl_5^- + SbCl_2^+).$$

La figure 2 (*b*) correspondant au dosage inverse confirme bien ces équations; il convient de remarquer que HCl n'est pas dissocié en solution ([5]).

d. Influence de l'eau sur le dosage conductimétrique de $AlCl_3$ par $(C_6H_5)_3CCl$. — Si les hypothèses du paragraphe *c* sont exactes, une

solution de $AlCl_3$ et de H_2O aux concentrations respectives C_T et C_0 ($C_0 < C_T/2$) dans $SbCl_3$ doit contenir une concentration C_0 de ($Al_2OCl_5^-$, $SbCl_2^+$). La réaction de dosage par $(C_6H_5)_3CCl$, donneur fort de Cl^-, s'écrit



$$SbCl_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons SbCl_3.$$

Le point équivalent correspond à une concentration $C_T - C_0$ de Cl^- ajouté.

Ceci est bien confirmé par les résultats rassemblés dans le tableau 1.

TABLEAU I.

C_T (M/l)	0,215	0,179	0,091	0,052	0,027
C_0 (M/l)	0,014	0,071	0,014	0,010	0,010
$C_T - C_0$	0,201	0,108	0,077	0,042	0,017
$\|Cl^-\|$ au point équivalent	0,204	0,102	0,078	0,041	0,019

e. DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE D'UN MÉLANGE H_2O, $(C_6H_5)_3CCl$ PAR $AlCl_3$. — La figure 2 (*c*) montre la variation de χ au cours du dosage

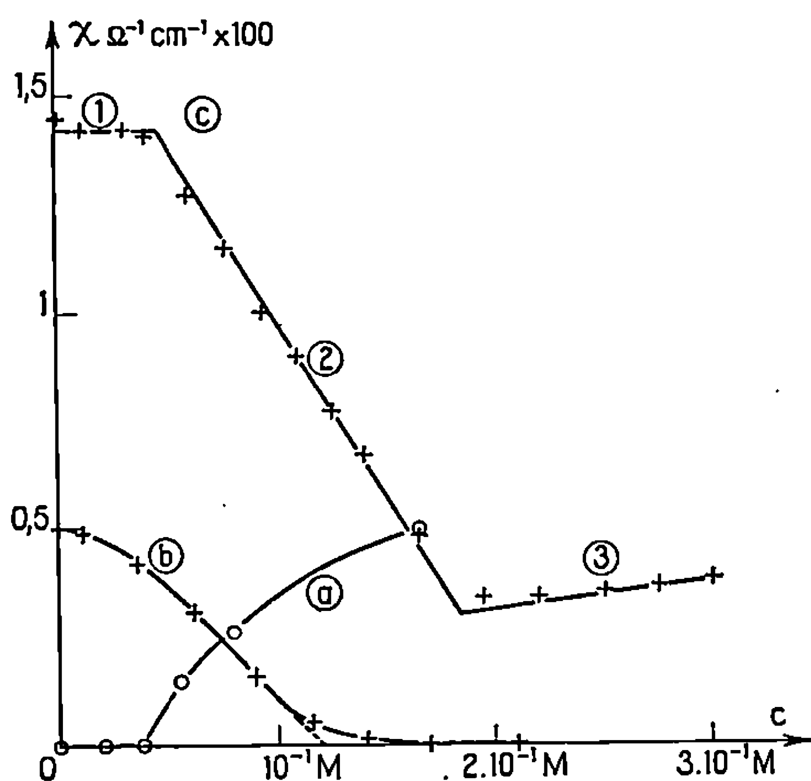


Fig. 2.

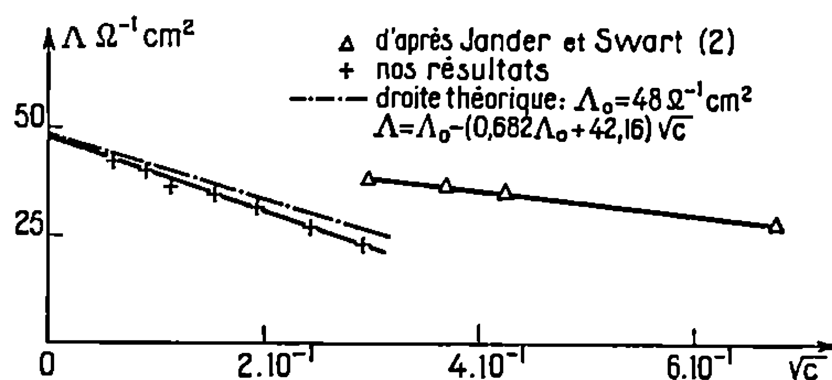


Fig. 3.

Fig. 2.

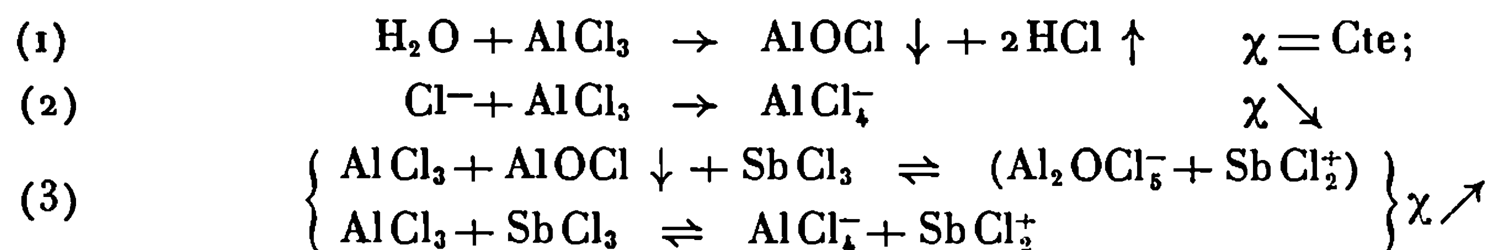
(*a*) Dosage de H_2O (4.10^{-2}M) par $AlCl_3$;

(*b*) Dosage de $AlCl_3$ ($1,25.10^{-1}$M) par H_2O;

(*c*) Dosage de $(C_6H_5)_3CCl$ ($1,40.10^{-1}$M) + H_2O ($0,47.10^{-1}$M) par $AlCl_3$.

Fig. 3. — Variation de la conductivité corrigée Λ de $AlCl_3$ en fonction de $\sqrt{C}$.

par $AlCl_3$ d'une solution $1,40.10^{-1}$M en $(C_6H_5)_3CCl$ et $4,7.10^{-2}$M en H_2O. Nous proposons pour chaque partie de la courbe les schémas de réaction suivants :



(1) $H_2O + AlCl_3 \rightarrow AlOCl \downarrow + 2HCl \uparrow \qquad \chi = Cte;$

(2) $Cl^- + AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^- \qquad \chi \searrow$

(3) $\left\{ \begin{array}{l} AlCl_3 + AlOCl \downarrow + SbCl_3 \rightleftharpoons (Al_2OCl_5^- + SbCl_2^+) \\ AlCl_3 + SbCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + SbCl_2^+ \end{array} \right\} \chi \nearrow$

Conclusion. — L'interprétation correcte des courbes de la figure 1 peut maintenant être donnée : la morphologie moyenne de ces courbes étant représentée par une courbe théorique 6, on remarque que la partie descendante, située à droite, correspond de façon prépondérante à la réaction d'ionisation de $AlCl_3$; mais la présence d'eau entraîne la présence du composé ($Al_2OCl_5^-$, $SbCl_2^+$) en plus des produits d'ionisation de $AlCl_3$. En effectuant une correction permettant de tenir compte de la concentration réelle de $AlCl_3$ et de son ionisation propre, on obtient la courbe de la figure correspondant aux variations de Λ en fonction de $\sqrt{C}$.

Elle montre que les solutions de $AlCl_3$ obéissent à la loi limite énoncée ci-dessus jusqu'à une concentration de 10^{-1} M.

$AlCl_3$ est donc un électrolyte fort dans $SbCl_3$ fondu à 99°C. Sa dissociation $AlCl_3 + SbCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + SbCl_2^+$ est totale en solution diluée ($< 10^{-1}$ M).

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) G. B. Porter et E. C. Baughan, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 744. — A. G. Davies et E. C. Baughan, *Ibid.*, 1961, p. 1711.

(2) G. Jander et K. H. Swart, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 299, 1959, p. 252.

(3) Ph. Texier et D. Bauer (à paraître).

(4) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Interscience Publishers, 1959.

(5) J. R. Atkinson, T. P. Jones et E. C. Baughan, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5808.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Observation et caractérisation de nouvelles bandes dues à l'émetteur* CF_2. Note (*) de MM. LOUIS MARSIGNY, JACQUES FERRAN, JOSEPH LEBRETON et RENÉ LAGRANGE, présentée par M. Georges Champetier.

Lors d'un précédent travail, un grand nombre d'émissions ont été signalées, dues pour la plupart d'entre elles à l'émetteur CF_2 (1). Parmi celles-ci, il a été possible d'en classer un certain nombre, dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 2 400 et 3 250 Å, selon les schémas préconisés par divers auteurs [(2) à (5)].

INTRODUCTION. — Un travail, réalisé précédemment a permis l'observation d'un grand nombre de bandes, réparties en trois domaines différents : 2 200-2 400, 2 400-3 250 et 3 250-4 600 Å.

RÉSULTATS. — *a. Entre* 2 200 *et* 2 400 Å, les émissions déjà connues de la molécule CF ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) sont observées [(6), (7), (8)]. Sans doute se prolongent-elles au-delà de 2 400 Å ce qu'il n'a pas été possible de vérifier, car elles sont vraisemblablement masquées par les émissions de la molécule CF_2, celles-ci étant intenses dans cette partie du spectre.

Quatre bandes floues dues à l'émetteur CF_2, dégradées vers les plus grandes longueurs d'ondes, sont en outre observées à 2342,3; 2353,1; 2370,5 et 2 379,8 Å. Ces bandes ont déjà été signalées, en absorption seulement, par divers auteurs [(3), (4), (9)]. Il est possible de les classer selon les schémas préconisés par Venkateswarlu, d'une part, Mann et Thrush, d'autre part (tableau I).

TABLEAU I.

λ (mesuré) (Å).	ν (mesuré) (cm⁻¹).	Venkateswarlu. — (v'_1, v'_2; v''_1, v''_2).	Mann et Thrush. — (v'_1, v'_2; v''_1, v''_2).
2 342,3	42 680	(0,7; 0,0)	(0,10; 0,0)
2 353,1	42 484	(0,8; 0,1)	(0,11; 0,1)
2 370,5	42 173	(0,6; 0,0)	(0,9; 0,0)
2 379,8	42 007	(0,7; 0,1)	(0,10; 0,1)

b. Entre 2 400 *et* 3 250 Å, de nombreuses bandes sont observées, parmi lesquelles certaines présentent une structure K très nette. Outre les 57 bandes signalées par Vankateswarlu, il est possible d'observer la présence de six fortes bandes, non encore signalées, qui permettent de combler les lacunes du tableau schématique préconisé par ce dernier auteur. Ces bandes peuvent également se classer dans le tableau de Mann et Thrush, en supposant que ω''_2 demeure sensiblement égal à 666 cm^{-1} et que $v'_1 = v''_1 = 0$ (tableau II).

Étant donné que : $3\omega''_2 \simeq 4\omega'_2$, il est également possible de classer les deux bandes situées à 2 826,2 et 2 965,0 Å, avec les nombres (0,6; 0,8) et (0,4; 0,9) respectivement, selon Mann et Thrush.

TABLEAU II.

λ (Å).	ν (cm⁻¹).	Venkateswarlu. — (v'_1, v'_2; v''_1, v''_2).	Mann et Thrush. — (v'_1, v'_2; v''_1, v''_2).
2 826,2	35 373	(0,2; 3,2)	(0,2; 0,5)
2 965,0	33 718	(0,1; 4,2)	(0,0; 0,6)
3 099,4	32 255	(0,0; 6,0)	(0,1; 0,9)
3 116,2	32 081	(0,1; 6,1)	(0,2; 0,10)
3 132,2	31 917	(0,2; 6,2)	(0,3; 0,11)
3 149,9	31 748	(0,3; 6,3)	(0,0; 0,9)

c. *Entre* 3 250 *et* 4 200 Å. — Les difficultés rencontrées pour classer les bandes observées au-delà de 3 250 Å ne permettent pas actuellement de préconiser une classification valable. Une centaine de bandes ont été observées entre 3 250 et 4 600 Å, mais il n'est pas certain qu'elles appartiennent toutes au même système, ni au même émetteur. Certaines seulement présentent une structure K assez nette. L'analyse de cette structure apparente, pour un petit nombre d'entre elles, et notamment pour la bande située à 3 650,5 Å, conduit à la formule :

$$\nu = 27\,385,7 + 2,31\, K^2$$

dans laquelle la valeur du coefficient numérique de K^2 est très voisine de celle qui a été déterminée par Venkateswarlu, pour la bande située à 2 487,8 Å [2].

Ainsi que l'a supposé Ramsay, cette coïncidence montre que la molécule CF_2 pourrait être responsable des émissions situées au-delà de 3 250 Å [10], dont le tableau III fournit les valeurs jusqu'à 4 200 Å.

TABLEAU III.

λ (Å).

3 265,4	3 410,8	3 602,2	3 798,1	4 010,0
3 282,3	3 426,9	3 611,3	3 806,7	4 019,8
3 298,4	3 450,4	3 630,6	3 825,9	4 031 (?)
3 301,9	3 468,2	3 650,5	3 829,9	4 070,5
3 313,4	3 486,6	3 670,7	3 850,7	4 091,5
3 320,2	3 504,0	3 689,2	3 902 (?)	4 113
3 336,5	3 520,6	3 696,7	3 912,4	4 153,5
3 353,4	3 529,1	3 709,3	3 921,5	4 175
3 370,9	3 547,8	3 717,1	3 926,0	4 199
3 374,7	3 567,3	3 737,8	3 947,0	–
3 388,0	3 576,0	3 757,9	3 968,3	–
3 392,1	3 585,1	3 778,4	3 989,7	–

CONCLUSION. — Le présent travail, réalisé en spectroscopie d'émission, confirme certains résultats obtenus précédemment en absorption [[3], [4], [5], [9]]. La caractérisation des six nouvelles bandes observées a permis de combler certaines lacunes du tableau schématique de Venkateswarlu.

Malgré la difficulté de ce travail, un essai de classification des bandes situées au-delà de 3 250 Å, est en cours; certains résultats pourraient être publiés dans un proche avenir.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) L. Marsigny, J. Lebreton, J. Ferran et R. Lagrange, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 9.

(2) P. Venkateswarlu, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 676.

(3) R. K. Laird, E. B. Andrews et R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 803.

(4) D. E. Mann et B. A. Thrush, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1732.

(5) A. M. Bass et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3501.

(6) E. B. Andrews et R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 481.

(7) T. L. Porter, D. E. Mann et N. Acquista, *J. Mol. Spectr.*, 16, 1965, p. 228.

(8) R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London, 1963.

(9) B. A. Thrush et J. J. Zwolenik, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 582.

(10) D. A. Ramsay, *Ann. New York Acad. Se.*, 67, 1957, p. 485.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Faculté des Sciences d'Orléans, Tours-Grandmont, Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la distribution des tailles des particules sur la limite élastique d'alliages durcis par précipitation cohérente et ordonnée.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Castagné**, **Francis Lecroisey** et **André Pineau**, présentée par M. Georges Chaudron.

La limite élastique d'un alliage à base nickel, durci par précipitation cohérente et ordonnée de Ni_3TiAl (γ'), a été étudiée. Elle passe par un maximum puis décroit très lentement avec la taille moyenne des particules. Dans ce dernier domaine, l'analyse du mode de franchissement des particules permet de montrer que le durcissement n'est dû que partiellement à la précipitation de γ'.

L'étude de la variation de la limite élastique, en fonction de la taille des particules précipitées, a été effectuée sur un alliage réfractaire à base nickel de composition suivante :

Ni.........	55,3	Al.........	2,40	Fe.........	0,03
Cr.........	18,8	C..........	0,046	B..........	0,006
Mo.........	8,8	Si..........	0,12	S..........	0,005
Ti.........	1,98	P..........	0,008	Mn........	0,09

Cet alliage est durci par précipitation de particules du composé intermétallique $Ni_3(TiAl)$ (γ'). Ces particules sont sphériques, ordonnées et parfaitement cohérentes avec la matrice ([1]). On a fait varier la taille moyenne des particules par revenus de 16 h entre 700 et 900°C. Pour chacun de ces traitements la distribution de la taille des particules a été déterminée sur répliques par extraction, au microscope électronique, par comptage de 300 particules. L'une des distributions observée est représentée à la figure 1.

La variation de la limite élastique à — 196°C est indiquée à la figure 2. On constate qu'elle croît rapidement avec la taille des particules puis diminue lentement. Il a été montré [([1]), ([2])] que le premier domaine (petites particules) correspond au cisaillement des précipités par les dislocations et le deuxième au contournement suivant le mécanisme d'Orowan ([3]).

La décroissance de la limite élastique en fonction de la taille moyenne des particules est moins rapide que celle prévue par la loi d'Orowan.

Cette loi est valable en fait sous certaines hypothèses :

1° la fraction précipitée f est constante;

2° toutes les particules sont contournées;

3° le durcissement est dû principalement aux obstacles représentés par les particules de γ'.

1° Des essais de dilatométrie de trempe ont montré que

$$0{,}7 f_{600^\circ C} < f_{900^\circ C} < 0{,}9 f_{600^\circ C}.$$

Ainsi f décroît avec la température, ce qui conduit au contraire à une décroissance plus rapide avec la taille des particules. Mais cet effet reste faible puisque le durcissement prévu par la loi d'Orowan varie comme $\sqrt{f}$.

Les hypothèses 2° et 3° ne sont pas remplies.

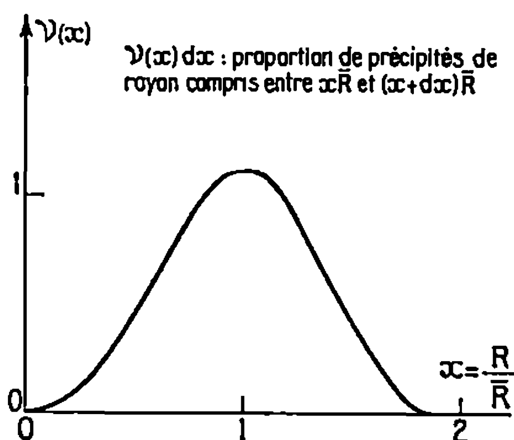


Fig. 1. — Loi de répartition des tailles.

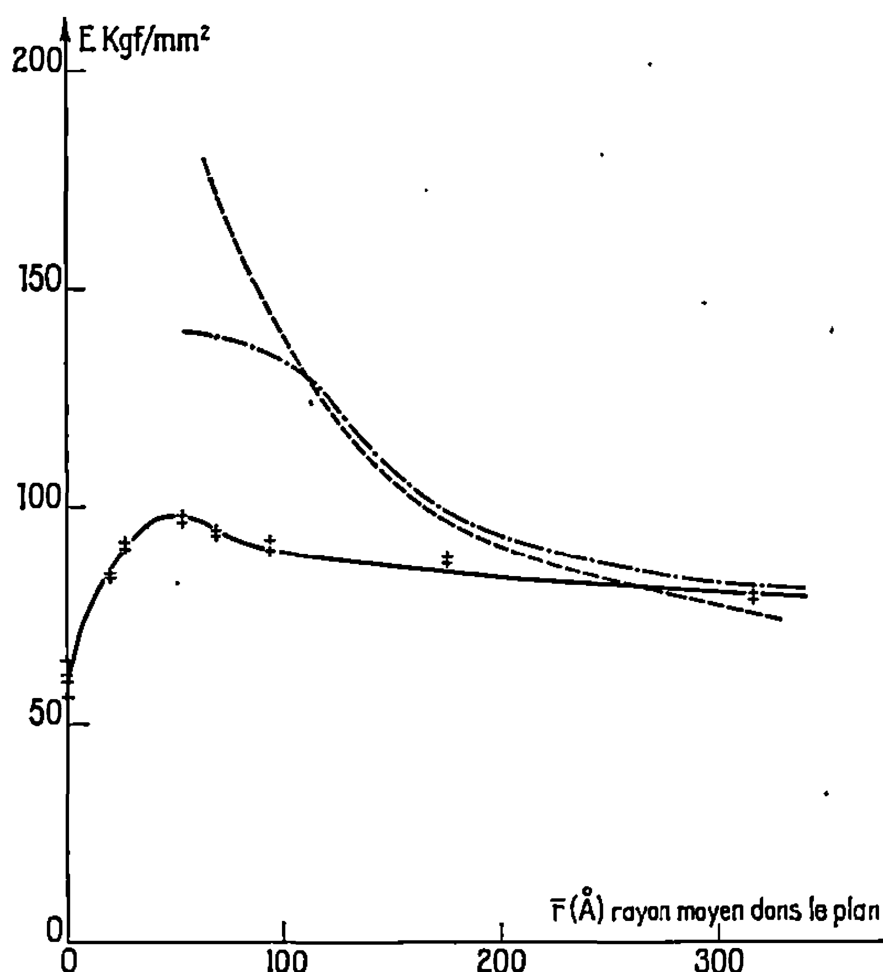


Fig. 2.

——— Courbe expérimentale (— 196°C);
- - - - - - Courbe théorique : Orowan;
—·—·— Courbe théorique en tenant compte de la répartition des tailles.

En effet :

2° la distribution des tailles des particules est assez large (*fig.* 1), donc une partie non négligeable de particules, variable avec leur taille moyenne, est cisaillée;

3° pour des températures de revenus croissantes on observe une précipitation de carbures du type $M_{23}C_6$ aux joints de grains comme le montrent les micrographies électroniques par microfractographie sur répliques d'extraction (*fig.* 3).

Une analyse simple du franchissement des particules faisant appel aux deux modes de franchissement peut se faire de la façon suivante :

Soit $n(r)\,dr$ le nombre de précipités par unité de volume de rayons compris entre r et $r+dr$. Si nous considérons les précipités répartis au hasard dans la matrice, la distribution des rayons des cercles, intersection

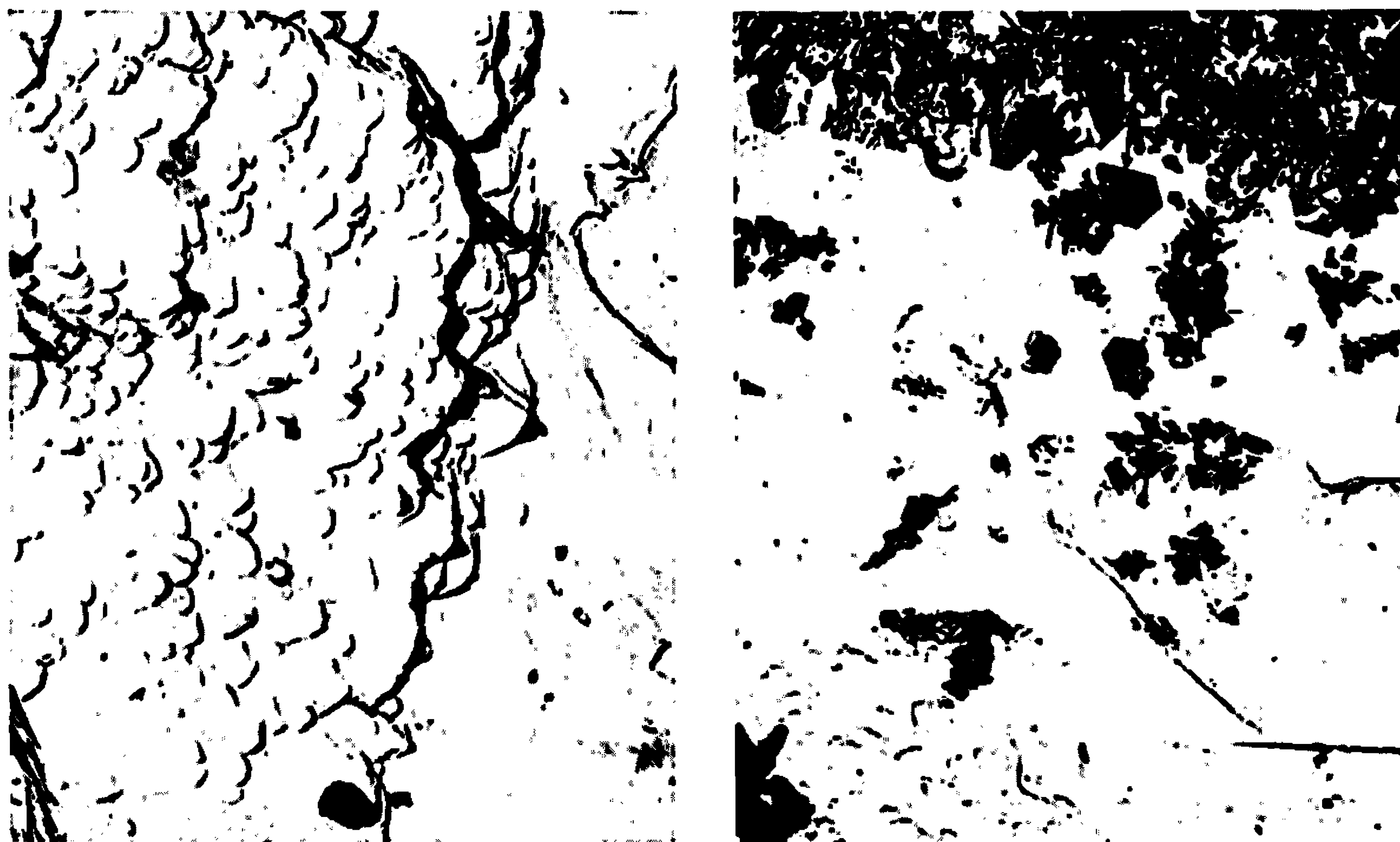


Fig. 3.

(*a*) (*b*)

Microfractographies sur répliques. (G × 5 000.)
(*a*) revenu 16 h à 696°C; (*b*) revenu 16 h à 898°C.

du plan de glissement de la dislocation et des particules sphériques, est représentée par une loi $m(s)$:

$$m(s) = 2s\int_s^{\infty}\frac{n(r)\,dr}{\sqrt{r^2-s^2}},$$

où $m(s)\,ds$ est le nombre de cercles par unité de surface de rayon entre s et $s+ds$. La distance moyenne L entre les obstacles dans le plan étant définie par $L^2N=1$, où N est le nombre d'obstacles par unité de surface, la distance moyenne entre cercles de rayon supérieur ou égal à r est donnée par

$$\lambda(r) = \left(\int_r^{\infty} m(s)\,ds\right)^{-\frac{1}{2}} = 2\left(\int_r^{\infty} n(u)\sqrt{(u^2-r^2)}\,du\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Si τ est la tension de ligne de la dislocation et γ l'énergie de domaine d'antiphase dans les particules, seuls les cercles de rayon supérieur à un rayon critique $R_c \simeq \tau/\gamma$ étant contournés, représentent des obstacles efficaces au franchissement par la ligne de dislocation (1). La distance

moyenne entre obstacles est donc $\lambda(R_c)$ et la contrainte de franchissement est donnée par

$$\sigma \simeq \frac{1{,}6\tau(\bar{r})}{b[\lambda(R_c) - 2\bar{r}]},$$

où $\bar{r}$ est le rayon moyen des cercles dans le plan. Dans cette évaluation nous tenons compte du fait que ces obstacles sont répartis au hasard dans le plan de glissement en utilisant les résultats de Foreman et Makin (4).

A partir de la distribution de tailles représentée à la figure 1 on a calculé les variations de la limite élastique. On a estimé $f = 0{,}2$, $R_c = 50$ Å, valeur obtenue expérimentalement et du même ordre que celle prévue théoriquement avec $\gamma = 220$ ergs/cm² (5). Le durcissement de solution solide σ_i est estimé à $\sigma_i \simeq 30$ kgf/mm², valeur moitié de celle obtenue à l'état hypertrempé.

De plus, le facteur de Schmidt est pris égal à 1/2.

Les résultats sont reportés à la figure 2.

La modification obtenue théoriquement par cette analyse est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux mais aux forts rayons la décroissance reste cependant beaucoup plus importante que celle obtenue expérimentalement. On peut, par conséquent, penser que le durcissement aux forts rayons serait dû de façon non négligeable à la précipitation de carbures aux joints des grains.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) J.-L. Castagné, *J. Phys.*, suppl. au n° 78, 27, C 3, 1966, p. 233.
(2) J.-L. Castagné, A. Pineau et F. Lecroisey, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1414.
(3) E. Orowan, *Symposium on internal Stresses in Metals and Alloys*, Institute for Metals, 1948, p. 451.
(4) Foreman et Makin, *Phil. Mag.*, 14, 1966, p. 911.
(5) J.-L. Castagné, A. Pineau et M. Sindzingre, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1465.

(*Laboratoire des Matériaux, École des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les changements de phases des alliages de compositions voisines de* $FeSi_2$. Note (*) de M. **Jean-Paul Piton** et Mlle **Marie-France Fay**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par analyse thermique d'alliages fer-silicium contenant entre 64 et 75 % d'atomes de silicium a permis de préciser la décomposition péritectoïdique du composé $FeSi_2$ à 986°C, ainsi que le domaine d'existence du composé plus riche en silicium, non stœchiométrique, ζ_α communément appelé Leboïte, entre 955 et 1220°C.

La partie riche en silicium du diagramme de phases fer-silicium semblait bien établie après les travaux de Phragmen (1) et de Haughton et Becker (2) qui avaient trouvé que le liquidus passait par un maximum de température (1220°C) à la composition de 70,5 at. % de silicium, le point indifférent étant entouré de deux eutectiques : l'un à 1212°C, l'autre à 1208°C. Entre ces deux eutectiques une phase ζ correspondait à peu près à Fe_2Si_5. Mais à la suite de nombreux travaux dont les plus récents sont ceux de Holdhus (3) on avait été conduit à considérer deux phases ζ (ζ_α stable à haute température, ζ_β à plus basse température) et deux températures de transformation, la plus haute placée entre 995 et 960°C, l'autre entre 960 et 915°C.

Le présent travail a été entrepris afin de préciser le diagramme de phases fer-silicium pour des concentrations voisines de $FeSi_2$ (entre 64 et 75 at. % de silicium) à l'aide de l'analyse thermique différentielle, en vue de l'application de $FeSi_2$ comme semiconducteur de pouvoir thermoélectrique élevé. Les résultats obtenus sont notés sur le diagramme partiel ci-joint.

Les alliages sont réalisés en fondant par induction au four à haute fréquence un mélange de poudres. Le fer à 99,9 % et le silicium de même pureté sont, avant fusion, comprimés en pastilles à 4 t/cm² avec une presse hydraulique. La fusion s'effectue en quelques minutes sous un vide de 10^{-5} torr, dans un creuset de silice et donne un lingot de 15 mm de diamètre. L'alliage obtenu subit un chauffage sous vide à 800°C pendant 48 h. Un échantillon de 600 mg d'alliage est soumis à l'analyse thermique différentielle sous vide. La vitesse d'échauffement est de l'ordre de 360° à l'heure. Les accidents thermiques marqués sur les courbes d'analyse par échauffement sont bien reproductibles. Par contre, au refroidissement les retards sont importants et les accidents sont pratiquement impossibles à interpréter.

Nous avons observé une première transformation à 986 ± 2°C et jusqu'à la concentration de 69,6 at. % de silicium. Le maximum de l'effet thermique a lieu pour 66,6 at. % de silicium. Cette composition correspond à la réaction péritectoïdique : $\varepsilon + \zeta_\alpha \rightleftharpoons FeSi_2$, la réaction ayant lieu de droite

à gauche lors de l'échauffement. ε désigne conventionnellement la phase cristalline FeSi.

Une autre transformation est observée à température inférieure, 955 ± 3°C et seulement pour des compositions supérieures à 66,6 at. % de silicium. Le diagramme de Tamann pour ce phénomène montre un maximum à 70,5 at. % de silicium. Cette composition, identique à celle

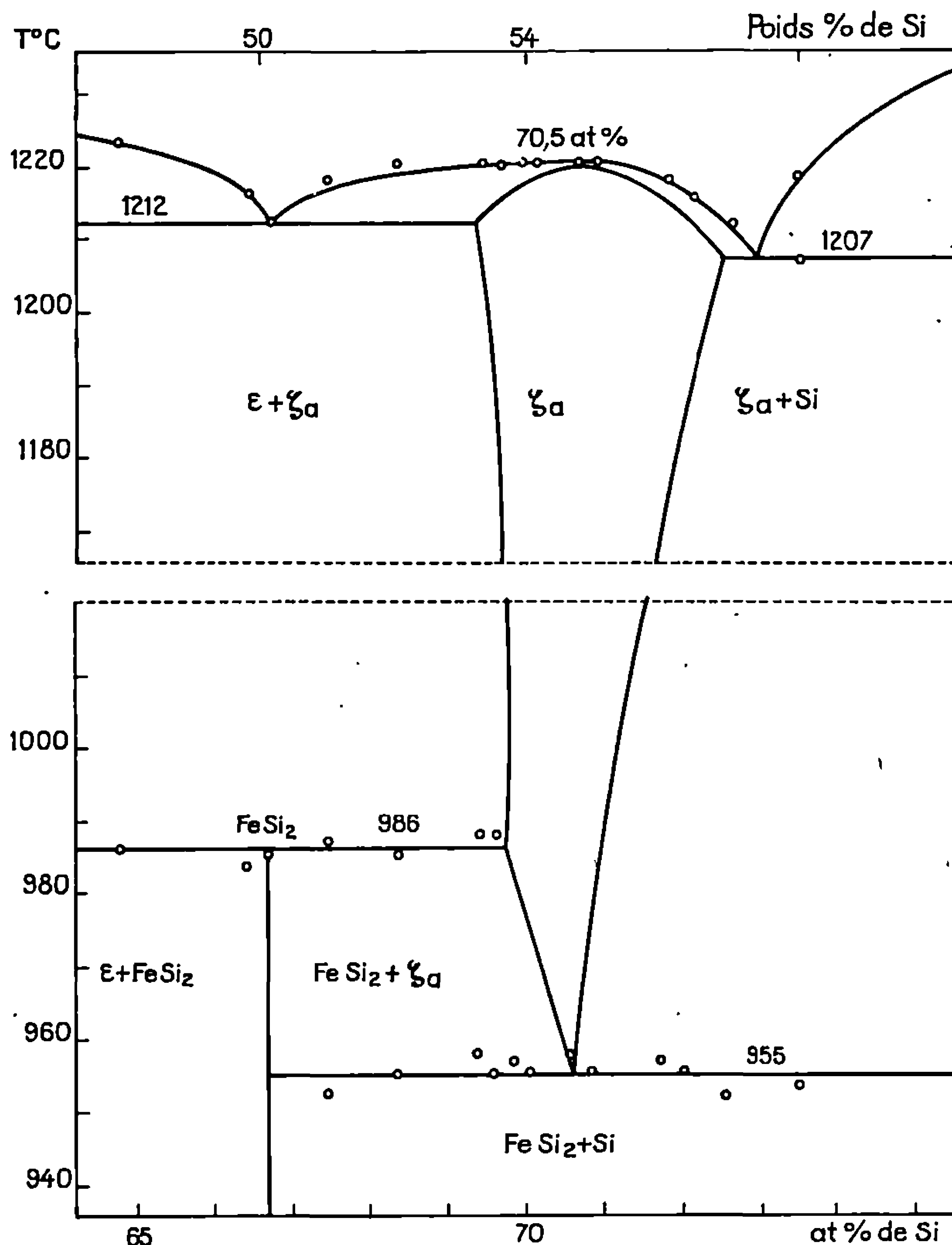


Diagramme des transformations de phases au voisinage de $FeSi_2$.

du maximum du point de fusion de ζ_α, 1220°C, correspond à la réaction eutectoïdique $\zeta_\alpha \rightleftharpoons FeSi_2 + Si$, observée dans le sens de formation de ζ_α.

La transformation à 650°C observé par Serebrennikov et Gel'd [(4), (5)] n'apparaît jamais sur les courbes d'analyse thermique différentielle.

En définitive nos résultats montrent que ζ_β est en fait $FeSi_2$, et stable jusqu'à 986°C. La phase ζ_α est située entre 955 et 1220°C dans un domaine de composition qui s'élargit notablement lorsque la température augmente, le solidus et le liquidus étant très proches l'un de l'autre entre les deux entectiques de 1212 et 1207°C. ζ_α est très stable pour la compo-

sition 70,5 at. % de silicium correspondant à son point de fusion maximal. La position de ce maximum a été déterminée avec précision par des mesures différentielles entre des alliages de composition 70,5 at. % et des alliages de compositions voisines. Cette concentration de 70,5 at. % est proche de la formule Fe_2Si_5.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) G. PHRAGMEN, *J. Iron Steel Inst.*, 114, 1926, p. 397-403.
(2) J. L. HAUGHTON et M. L. BECKER, *J. Iron Steel Inst.*, 121, 1930, p. 315-335.
(3) H. HOLDHUS, *J. Iron Steel Inst.*, 200, 1962, p. 1024-1032.
(4) N. N. SEREBRENNIKOV et P. V. GEL'D, *Met. Abs.*, 23, 1956, p. 422.
(5) *Ibid.*, p. 537.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orléans, château de la Source, Orléans, Loiret.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination de la pression de vapeur de l'étain par une méthode d'évaporation sous vide.* Note (*) de MM. **Marc Onillon** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

La pression de vapeur de l'étain a été déterminée, entre 1371 et 1629°K, par une méthode d'évaporation sous vide de type Langmuir. Les résultats obtenus conduisent à la valeur suivante de l'enthalpie standard de vaporisation :

$$\Delta H_{v, st, Sn} = 71\,870 \pm 70 \text{ cal/at-g}.$$

Selon Langmuir [(1), (2)], la vitesse de vaporisation sous vide V_v d'un métal est liée à sa pression de vapeur saturante P^0 par la rélation

(1) $$V_v = LP^0\sqrt{\frac{M}{T}},$$

où T est la température absolue, M la masse des molécules gazeuses du métal considéré et L un coefficient qui dépend des unités choisies.

Si la surface exposée au vide est grande, ou si la pression de vapeur du métal étudié est élevée, les molécules vaporisées peuvent, à la suite des chocs qu'elles subissent entre elles, être en partie renvoyées vers la surface mère et s'y recondenser. Par conséquent, la vitesse d'évaporation, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle les molécules quittent définitivement la surface, est en général inférieure et au maximum égale à la vitesse de vaporisation.

La mesure de la vitesse d'évaporation sous vide a fréquemment servi à déterminer la pression de vapeur des solides. Langmuir utilisait pour ses expériences des fils de faible diamètre. La surface ainsi étudiée était convexe et son aire était faible, ce qui diminuait la probabilité des chocs entre molécules vaporisées. De nombreux auteurs, qui ont utilisé des configurations géométriques moins favorables, se sont contentés de supposer que la vitesse d'évaporation était égale à la vitesse de vaporisation, c'est-à-dire que le coefficient

$$k = \frac{\text{Vitesse d'évaporation}}{\text{Vitesse de vaporisation}}$$

était égal à l'unité.

La prévision par le calcul de la valeur de k est d'une grande complexité et les essais effectués à ce sujet (3) reviennent à exprimer l'importance relative des divers facteurs pouvant intervenir dans ce calcul sans toutefois parvenir à une véritable représentation numérique. Nous avons pu montrer puis vérifier expérimentalement par étude de la vitesse d'évaporation sous vide du fer pur liquide (4) que le coefficient k était pratiquement égal à l'unité, pour une surface d'évaporation circulaire, si

(2) $$\lambda_m > 0{,}2\,R,$$

λ_m représente le libre parcours moyen des molécules dans la vapeur saturante du métal à la température de la surface mère, R est le rayon de cette surface.

Il est ainsi possible, si l'on respecte la relation (2), d'accéder à la pression de vapeur d'un métal pur par la mesure de sa vitesse d'évaporation sous vide.

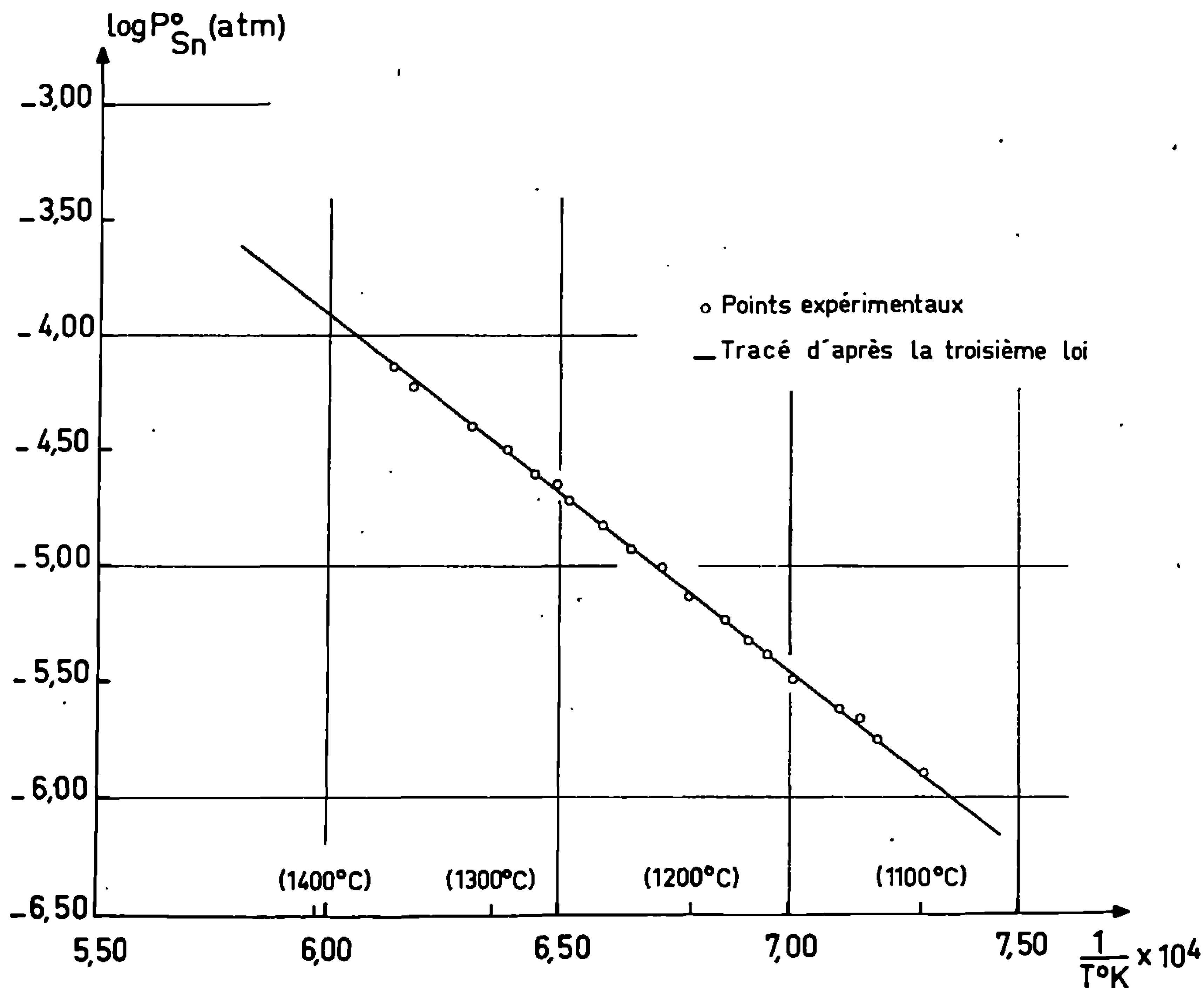


Fig. 1. — Pression de vapeur de l'étain.

Les données bibliographiques concernant la pression de vapeur de l'étain sont en très mauvais accord ([5]). Étant donné l'importance pratique de ce métal, il nous est apparu souhaitable de déterminer sa pression de vapeur à l'aide de la méthode qui vient d'être décrite. Dans l'appareillage que nous avons réalisé à cet effet, le métal est chauffé par induction à moyenne fréquence (10 kHz), ce qui assure un vigoureux brassage du liquide, renouvelant sa surface tout en homogénéisant les températures au sein du bain comme à sa surface. Le métal, 1 kg environ, est contenu dans un creuset d'alumine pure poreuse. Son niveau affleure les bords du creuset. L'ensemble métal-creuset est placé sur le plateau d'une balance dont l'amortissement magnétique fonctionne sous vide. La température est repérée par un couple Pt 10 % Rh-Pt 40 % Rh placé dans une gaine d'alumine au fond du creuset. Le sommet de cette gaine arrive à 10 mm

de la surface du liquide. Le principe de la mesure consiste à suivre, en fonction du temps, les variations de poids de l'ensemble porté par la balance. La surface d'évaporation étant connue, il est ainsi possible de calculer la vitesse d'évaporation par unité de surface du métal étudié. Les forces d'induction magnétique dues au chauffage rendent impossible la pesée continue. Il est indispensable de couper le chauffage pendant le temps que dure une pesée. L'interruption du chauffage nécessaire à une pesée a pu être réduite à 3,5 s grâce à un système automatique de commande des opérations.

Nous avons déterminé la vitesse d'évaporation sous vide de l'étain entre 1371 et 1629°K. Dans ce domaine de température la vapeur d'étain est monoatomique ([6]). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure sous la forme $\log P^0_{Sn} = f(1/T)$. A l'aide des fonctions $(G_T - H_{st})/T$ relatives à l'étain gazeux et à l'étain liquide établies par Hultgren, Orr, Anderson et Kelley ([5]), nous avons pu calculer l'enthalpie de vaporisation de l'étain à la température standard de 298,15°K ($\Delta H_{v,st,Sn}$) pour chaque détermination de la pression de vapeur. Les valeurs obtenues ne présentent aucune variation systématique avec la température à laquelle la pression de vapeur avait été déterminée, ce qui indique l'absence d'erreur systématique significative dans les mesures (critère de la troisième loi). Les $\Delta H_{v,st,Sn}$ calculées conduisent à la valeur moyenne :

$$\Delta H_{v,st,Sn} = 71\,870 \pm 70 \text{ cal/at-g.}$$

Le demi-intervalle de confiance indiqué est égal à $ts/\sqrt{n}$, où s est l'écart-type, n le nombre de déterminations et t le « t de Student » pour $n - 1$ degrés de liberté et un niveau de confiance de 99 %.

La valeur de $\Delta H_{v,st,Sn}$ que nous avons obtenue est en excellent accord avec celle proposée par Searcy et Freeman ([6]) :

$$\Delta H_{v,st,Sn} = 72\,050 \pm 430 \text{ cal/at-g}$$

et celles proposées par Mar et Searcy ([7]) et Schulz ([7]) qui indiquent respectivement les valeurs 72 000 cal/at-g et 71 800 cal/at-g.

Il est intéressant de noter que l'hypothèse $k = 1$ conduirait, si k était en réalité inférieur à l'unité, à une détermination par défaut de la pression de vapeur, ce qui correspondrait à une détermination par excès de $\Delta H_{v,st,Sn}$.

(*) Séance du 12 février 1968.

([1]) I. LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 2, 1913, p. 329-342.
([2]) I. LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 8, 1916, p. 149-176.
([3]) G. BURROWS, *Molecular Distillation*, Oxford University Press, 1960.
([4]) M. ONILLON, *Thèse de Doctorat d'État*, Bordeaux, 12 octobre 1967.
([5]) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, 1963.
([6]) A. W. SEARCY et R. D. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5229-5232.
([7]) R. W. MAR et A. W. SEARCY, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 888-894.

(Département Chimie, Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Hypothèse de la production de styrène par décomposition monomoléculaire de radicaux peroxyles formés sur le polystyrène.* Note (*) de MM. **Marc Abadie** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie en phase gazeuse a montré que l'époxystyrène et le benzaldéhyde sont formés au cours de la radiolyse oxydante de solutions diluées du polystyrène dans le chloroforme à 25°C.

La formation du méthanal a pu être prouvée par l'intermédiaire des produits de ses réactions parasites rapides.

La formation de ces trois substances est explicable par des réactions secondaires ne faisant intervenir qu'un seul et même produit primaire de la dégradation oxydante du polymère, produit primaire qui serait le styrène.

Résultats expérimentaux. — On sait qu'en irradiant des solutions diluées, les modifications subies par le soluté résultent essentiellement de son attaque par les espèces actives issues de la radiolyse du solvant. Le chloroforme a déjà été utilisé dans ce but pour amorcer les réactions en chaîne d'oxydation du polystyrène [1].

Nos expériences ont été réalisées à 25°C sur des solutions à 5 g/100 cm^3 exposées au rayonnement γ d'une source en radiocobalt de $\simeq$ 400 Ci. Les irradiations ont été faites dans des tubes en verre pyrex en communication avec l'atmosphère. Les débits de dose de rayonnement absorbé étaient suffisamment faibles ($I \leq 182$ rd.mn^{-1}) pour que, compte tenu de la géométrie des cellules d'irradiation — rapport surface libre sur volume de solution égal à 1 cm^{-1} — la vitesse de consommation de l'oxygène reste inférieure à sa vitesse de diffusion dans les solutions.

Les échantillons de polymère ont été obtenus en amorçant la polymérisation anionique du styrène dans le tétrahydrofuranne avec le phényllithium à — 80°C sous atmosphère inerte :

$$5.10^4 \leq \overline{M}_p \leq 10^5.$$

La recherche et l'étude de la cinétique de formation de l'époxystyrène et du benzaldéhyde ont été réalisées avec un chromatographe « Perkin-Elmer » modèle n° 116 E équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. L'appareil était muni d'une colonne de 1 m remplie de « Chromosorb W » (support inerte) imprégné de 20 % en poids de « Carbowax 5100 » (polyoxyéthylèneglycol jouant le rôle de phase stationnaire). Les expériences ont été faites à 150°C en utilisant l'azote comme gaz vecteur. Les vitesses initiales de formation mesurées pour $I = 107$ rd.mn^{-1} sont : $3{,}30.10^{-5}$ mole.$l^{-1}.h^{-1}$ pour l'époxystyrène et $0{,}94.10^{-5}$ mole.$l^{-1}.h^{-1}$ pour le benzaldéhyde.

La recherche du méthanal libre a été effectuée parallèlement à l'aide d'un chromatographe « Aerograph » modèle n° 1520 équipé d'un détecteur

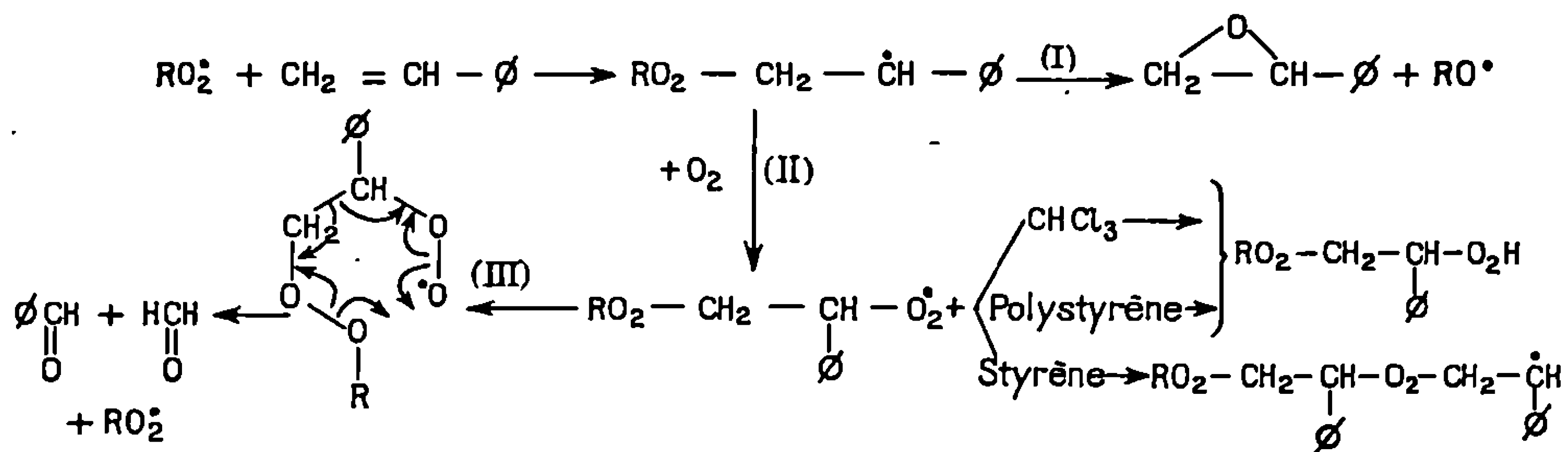
à conductibilité thermique et d'une colonne de 1,25 m remplie de « Fluoropack » (polystyrène réticulé) imprégné de 10 % en poids de « Carbowax 15000 ». Les expériences ont été faites à 80°C en utilisant l'hélium comme gaz vecteur. Cette recherche a été négative. Par contre, nous avons obtenu des résultats positifs en recherchant le méthanal chimiquement lié en appliquant le test à l'acide chromotropique ([2]) aux polymères récupérés par séchage sous vide à température ordinaire. Le méthanal ainsi détecté peut, *a priori*, être combiné sous diverses formes : hémiformals, formals, alcoxyhydroperoxydes et polymères [([3]), ([4])].

Discussion des résultats expérimentaux. — La littérature consacrée aux études de l'oxydation du styrène [([5]) à ([9])] nous permet de supposer que ces trois produits (époxystyrène, benzaldéhyde et méthanal) de la dégradation oxydante du polystyrène, dégradation consécutive à la formation de radicaux libres par arrachement latéral d'atomes d'hydrogène aux macromolécules, pourraient résulter de deux réactions secondaires faisant intervenir le styrène en tant que produit primaire.

D'après ces références, il y a en effet compétition entre deux modes d'évolution des radicaux peroxystyrényles produits par la capture de radicaux peroxyles par le styrène :

— le premier (I) conduit à leur époxydation par un processus de décomposition monomoléculaire [([10]), ([11]), ([12])];

— le second (II) à leur peroxydation [([5]), ([6])] suivie de diverses réactions dont les probabilités dépendent des concentrations relatives des divers réactifs : *terminaison* par arrachement d'un atome d'hydrogène au solvant ou au polymère, *polymérisation* par réaction avec le styrène, *décomposition*, pour laquelle nous proposons un mécanisme (III) fondé sur un état de transition hexagonal qui serait aussi valable pour le polyperoxystyrène, avec formation de benzaldéhyde et de méthanal.



Notons que nous avons négligé l'influence des aldéhydes sur la formation de l'époxystyrène [([13]), ([14]), ([15])], compte tenu des faibles concentrations relatives des différents produits formés.

Des arguments étayant notre hypothèse ont été fournis par quelques expériences d'orientation effectuées en soumettant, à la radiolyse oxydante, des solutions de styrène dans le chloroforme.

1° Nous avons trouvé que du méthanal libre est détectable au cours de la phase initiale des irradiations à côté du benzaldéhyde et de l'époxystyrène, mais à la condition que la concentration initiale en styrène soit supérieure ou égale à 3 °/₀₀ ($2,59.10^{-2}$ mole.l^{-1}) — voir le tableau des résultats expérimentaux. Les expériences ont été poursuivies jusqu'à [styrène] = $4,33.10^{-4}$ mole.l^{-1}. Ce résultat est compatible avec notre hypothèse : la concentration quasi stationnaire du styrène jouant le rôle de produit primaire rapidement consommé ne peut être que très faible.

2° A concentration constante des solutions irradiées en oxygène, le fait que la valeur du rapport des rendements initiaux en benzaldéhyde et en époxystyrène augmente avec la concentration initiale en styrène est en faveur de mécanismes de formation d'ordres différents. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour I = 107 rd.mn^{-1} sont donnés dans le tableau ci-dessous.

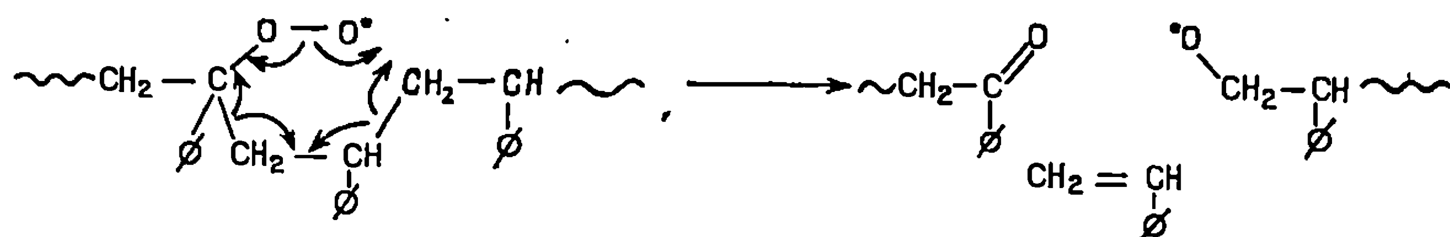
TABLEAU DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Variation de la vitesse initiale de formation des produits d'oxydation du styrène exprimée en mole.l^{-1}.h^{-1} en fonction de la concentration initiale en styrène.

[Styrène] (mole.l^{-1}).	Méthanal.	Benzaldéhyde.	Époxystyrène.	Benzaldéhyde / Époxystyrène.
86,6 .10^{-3}	6,70.10^{-5}	17,5 .10^{-5}	3,5.10^{-5}	5
43,3 »	2,68 »	9,6 »	3,7 »	2,59
25,9 »	1,67 »	6,7 »	4,1 »	1,63
8,66 »	Traces	3,7 »	6,0 »	0,62
1,73 »	–	1,9 »	9,0 »	0,21
0,86 »	–	1,3 »	6,9 »	0,18
0,43 »	–	0,6 »	5,2 »	0,11

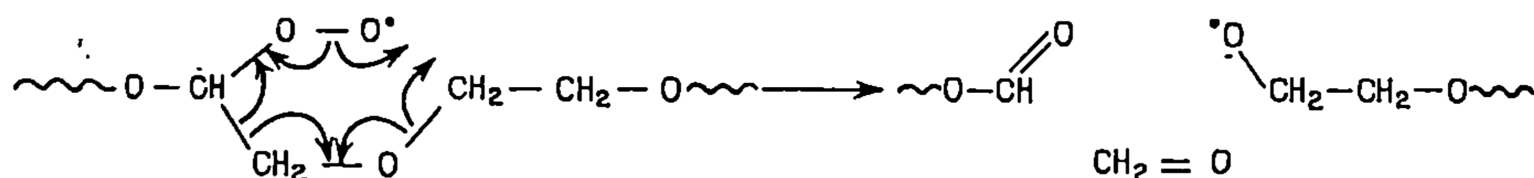
PROPOSITION D'UN MÉCANISME DE DÉCOMPOSITION DES RADICAUX PEROXYLES PORTÉS LATÉRALEMENT PAR LES MACROMOLÉCULES. — A ce stade de la discussion, il reste à proposer un mécanisme susceptible de rendre compte de la formation du styrène en tant que produit primaire de la dégradation oxydante du polymère.

Nous poursuivons nos recherches en supposant l'existence d'un mécanisme de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles formés sur les macromolécules à la suite de l'arrachement d'un atome d'hydrogène :



On remarquera l'analogie très étroite qui existe entre ce mode de décomposition des radicaux peroxyles et celui qui a déjà été proposé au labo-

ratoire pour rendre compte de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène ([16]) :



Dans les deux cas, on peut montrer que les données thermochimiques sont favorables. D'autre part, des travaux en cours au laboratoire ([17]) sur le polyoxytétraméthylène (polytétrahydrofuranne) étudié dans les mêmes conditions viennent de montrer que les produits d'oxydation de l'éthylène, dont la formation en tant que produit primaire de la dégradation oxydante obéirait à un mécanisme du même type, sont tous présents parmi les produits de la dégradation oxydante du polymère. On notera que l'étude de ce dernier polymère fournit des résultats dont certains sont susceptibles d'être transposables au cas des chaînes linéaires de polyéthylène.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) J. Durup, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1959.
(2) C. E. Bricker et H. R. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1945, p. 400.
(3) B. L. Dunicz, D. D. Perrin et D. W. G. Style, *Frans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 1210.
(4) C. N. Satterfield et L. C. Case, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 998.
(5) A. A. Miller et F. F. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1017.
(6) F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2465.
(7) J. A. Howard et K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1851.
(8) L. N. Denisova et E. T. Denisov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 9, 1965, p. 1702.
(9) L. N. Denisova, E. T. Denisov et T. G. Degtyarevo, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 6, 1966, p. 1095.
(10) G. H. Twigg, *Chem. Ind.*, 1962, p. 4.
(11) W. F. Brill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1962, p. 141.
(12) E. Niki et Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 1095.
(13) P. I. Valov, E. A. Blyumberg et N. M. Emanuel, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 8, 1966, p. 1334.
(14) E. A. Blyumberg, M. G. Bulygin et N. M. Emanuel, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 166, 1966, p. 353.
(15) E. A. Blyumberg, P. I. Valov, Y. D. Norikov et N. M. Emanuel, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 167, 1966, p. 579.
(16) J. Marchal, *Radiation Research*, 1966, Amsterdam, North Holland Publishing Company 1967, p. 327.
(17) C. Thomassin et J. Marchal, Travaux en cours.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S.*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin*).

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de polyalcoolates de magnésium aliphatiques et aromatiques.* Note (*) de M. **Maurice Sepulchre**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction entre le diéthylmagnésium et un diol supérieur donne lieu à la formation d'enchaînements linéaires par l'intermédiaire de fonctions alcoolates.
Ces liaisons sont mises en évidence par spectrographie infrarouge et par réaction d'un halogénure d'aryle.

Les dérivés organométalliques réagissent vivement avec les composés à hydrogène actif. Cette propriété peut être mise à profit pour la préparation de polyalcoolates linéaires dans lesquels l'atome de métal fait partie intégrante de la chaîne, en choisissant, comme réactifs antagonistes, un dérivé de métaux bivalents et un diol.

Cette étude porte sur la réaction entre le diéthylmagnésium et un diol primaire.

Le diéthylmagnésium est préparé à partir d'une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium, suivant le mode opératoire utilisé par Weiss ([1]).

Le bromure de magnésium est précipité par addition par fractions et au reflux de l'éther, de 1,25 mole de dioxanne par mole de dérivé magnésien, suivie de repos pendant au moins 24 h à température ambiante. La solution surnageante est siphonée et le précipité lavé deux fois à l'éther. Le diéthylmagnésium est ainsi obtenu en solution, avec un rendement de 65 à 75 %, pratiquement exempt de dérivé magnésien mixte; la composition est déterminée par un double dosage : dosage acidimétrique des liaisons C-Mg et dosage du magnésium total par le phosphate ammoniaco-magnésien.

Des volumes connus de solution sont ajoutés progressivement à divers diols : butanediol-1.4, hexanediol-1.6 et alcool téréphtalique, en partie solubilisés dans l'éther et dont la quantité (3 à 5 g) est calculée en léger excès afin que la fonction terminale la plus probable soit une fonction alcoolique.

L'avancement de la réaction peut être suivi, de façon approximative par le volume d'éthane dégagé. La suspension blanche ainsi obtenue est lavée sur filtre thermostatique plusieurs fois à chaud, soit à l'éther, soit au tétrahydrofuranne.

L'ensemble des manipulations est effectué sous atmosphère d'azote.

Les produits séchés se présentent sous forme de poudre blanche infusible et insoluble dans les solvants usuels et dans l'hexamétapol. Ils sont

sensibles aux agents atmosphériques : à l'eau, mais surtout au gaz carbonique, ainsi qu'à la lumière. Ils sont instantanément décomposés en milieu légèrement acide.

Les spectres d'absorption infrarouge, effectués en suspension dans l'hexachlorobutadiène, présentent tous une légère bande —OH.

Dans la région C—O (1000-1100 cm^{-1}) : une bande à 1105 cm^{-1} pour le butane diolate-1.4, une bande à 1095 cm^{-1} pour l'hexane diolate-1.6 et une bande à 1085 cm^{-1} pour l'alcoolate dérivé de l'alcool téréphtalique. Des expositions successives à l'air d'un échantillon provoquent la disparition progressive de cette bande C—O et réapparition des bandes caractéristiques du diol.

La bande C—O est observable à 1105 cm^{-1} sur le méthylate de magnésium et à 1125 cm^{-1} sur l'éthylate de magnésium préparés par action directe du métal sur l'alcool.

Les données spectrales permettent de conclure à l'existence de liaisons alcoolates et de groupes hydroxyles terminaux dans les molécules auxquelles il est possible d'attribuer la formule générale ci-dessous.



$$HOR{+}OMgOR{+}_n OH$$

La détermination des masses moléculaires de ces corps présente de très grosses difficultés par suite de leur insolubilité dans tous les solvants. Aucune méthode classique ne peut donc être envisagée.

Une appréciation valable peut cependant être retenue à partir des résultats de l'analyse élémentaire par combustion.

Malheureusement, ces résultats dépendent beaucoup de la méthode expérimentale mise en œuvre : présence ou absence de catalyseur, nature du catalyseur, quantité de catalyseur, température de combustion, programme de mise à cette température, etc.

Compte tenu de ces incertitudes, cette méthode met en évidence des degrés de polycondensation compris entre 8 et 20.

L'existence d'enchaînements a pu être confirmée, de façon indirecte, par l'action d'un halogénure d'aryle conduisant à la formation d'un diéther.

Le produit de réaction du diéthylmagnésium sur l'alcool téréphtalique a été traité à reflux pendant plusieurs heures, par du chlorure de benzyle, en milieu tétrahydrofuranne-hexamétapol. L'hexamétapol est éliminé par lavage à l'eau et les excès de réactifs par distillation sous vide.

Une purification effectuée par deux chromatographies successives sur alumine, avec le benzène comme éluant, permet d'isoler un produit blanc

fondant à 64,5-67°C dont l'analyse correspond assez bien au bis-benzyl-oxyméthylène-1.4, benzène :



(calculé %, C 82,98; H 6,96; O 10,05; trouvé %, C 82,51; H 6,36; O 10,48) dont le point de fusion est 67°C (²).

(*) Séance du 12 février 1968.

(¹) E. Weiss, *J. Organométal. Chem.*, 2, 1964, p. 314.

(²) R. Quelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1933, p. 222.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.*, 2-8, *rue H.-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'un copolypeptide séquencé riche en méthionine, la poly-*L *méthionyl-*L *méthionyl-*L *alanine.* Note (*) de Mme ÉDITH DELLACHERIE et M. JEAN NÉEL, présentée par M. Georges Champetier.

Le copolypeptide en question a été préparé par polycondensation du chlorhydrate de l'ester *p*-nitrophénylique de la L-méthionyl-L méthionyl-L alanine. Le produit obtenu est très polydispersé et sa masse moléculaire maximale est voisine de 6 000. Sa conformation est étudiée par spectroscopie infrarouge.

INTRODUCTION. — La poly-L méthionine étant relativement soluble dans le chloroforme, nous avons cherché à préparer un copolypeptide séquencé contenant un taux élevé de méthionine afin d'obtenir une espèce conservant une certaine solubilité dans ce solvant transparent dans l'infrarouge et de pouvoir ainsi étudier spectroscopiquement ce polymère à l'état dissous. Cet aminoacide présente, en outre, l'avantage de ne pas contenir de groupe carbonyle dans son substituant latéral, ce qui permet d'observer aisément les absorptions caractéristiques des oscillateurs C=O de l'enchaînement polypeptidique.

PRÉPARATION DU TRIPEPTIDE MONOMÈRE. — Le monomère soumis à la polycondensation est le chlorhydrate de l'ester *p*-nitrophénylique de la L-méthionyl-L méthionyl-L alanine. Ce réactif a été synthétisé par une suite d'opérations qui sont indiquées schématiquement, en utilisant les conventions de représentation classiques, sur le diagramme suivant :

	Met.		Met.	Ala.
		Z —	— OH HCl, H —	— OMe
			T. E. A., D. C. C. I	
		Z —	———	— OMe
			CF_3CO_2H, HCl/Et_2O	
Z —	— OH HCl, H —		———	— OMe
	T. E. A., D. C. C. I			
Z —	———		———	— OMe
	NaOH			
Z —	———		———	— OH
	HONp, D. C. C. I			
Z —	———		———	— ONp
	CF_3CO_2H, HCl/Et_2O			
HCL, H	———		———	— ONp

Abréviations : Z, benzyloxycarbonyle; OMe, ester méthylique; Np, *p*-nitrophényle; T. E. A., triéthylamine; D. C. C. I., dicyclohexylcarbodiimide.

Les produits intermédiaires ont été caractérisés et les rendements de chaque opération ont été calculés séparément.

Z-Met-OH; purifiée par précipitation en ajoutant de l'éther de pétrole à une solution dans d'acétate d'éthyle. F 69°C; $[\alpha]_D^{10} + 13°,6$ ($c = 1,9$ g.100 ml^{-1} $CHCl_3$).

Z-Met-Ala-OMe; Rdt 80 %, recristallisation dans EtOH. F 117°C; $[\alpha]_D^{10}$ + 2°,2 (c = 0,9 g.100 ml^{-1} $CHCl_3$).

HCl, H-Met-Ala-OMe; hygroscopique, purifié par précipitation en ajoutant de l'éther anhydre à une solution éthanolique.

Z-Met-Met-Ala-OMe; Rdt 80 %, recristallisation dans EtOH. F 156°C; $[\alpha]_D^{10}$ — 14°,3 (c = 2,6 g.100 ml^{-1} $CHCl_3$).

Z-Met-Met-Ala-OH; Rdt = 82 %, recristallisation dans EtOH/H_2O (10/2). F 166°C; $[\alpha]_D^{10}$ — 7°,3 (c = 0,8 g.100 ml^{-1} D. M. F.).

Z-Met-Met-Ala-ONp; Rdt 65 %, recristallisation dans $CHCl_3$/éther de pétrole. F 135°C; $[\alpha]_D^{12}$ — 38°,5 (c = 1,2 g.100 ml^{-1} $CHCl_3$); λ_{max} 269 nm (ester-ONp).

HCl, H-Met-Met-Ala-ONp; Rdt 88 %, recristallisation dans $CHCl_3/Et_2O$. F 100°C; λ_{max} 269 nm.

Polycondensation. — Le chlorhydrate de l'ester p-nitrophénylique du tripeptide (1,17 g) est dissous dans 0,5 ml de chloroforme. On ajoute, en agitant, 0,33 ml de triéthylamine et l'on abandonne à température ambiante pendant 48 h. Après dilution par l'éther, le précipité obtenu est filtré et lavé successivement à l'éther, à l'éthanol et à l'eau afin d'éliminer la triéthylamine, le p-nitrophénol et les oligomères cycliques qui ont pu se former. On isole ainsi 0,291 g (Rdt 38 %) d'un polycondensat jaunâtre qui fond à une température supérieure à 320°C. Insoluble dans la plupart des solvants usuels, il se dissout légèrement dans le chloroforme, partiellement dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde et totalement dans l'acide formique et l'acide dichloracétique.

$[\alpha]_D^{14}$ — 24°,4 (c = 1,6 g.100 ml^{-1} acide formique).

Caractéristiques du polycondensat H-[Met-Met-Ala]$_n$-ONp. — La masse moléculaire du polypeptide obtenu a été déterminée par ultracentrifugation sur une solution dans l'acide formique. Le volume spécifique calculé d'après les données de E. J. Cohn et J. T. Edsall [1] est égal à 0,74 et la valeur mesurée de l'incrément d'indice dn/dc dans les conditions de l'expérience est 0,143. L'étude de la sédimentation montre que le soluté est très polydispersé. La distribution s'étend jusqu'à un poids moléculaire maximal de 6 000 ($n \# 20$) et la valeur moyenne en poids est égale à 2 000 ($n \# 6$).

L'échantillon a également été examiné par spectroscopie infrarouge.

A l'état solide (disque obtenu par dispersion dans KBr), on observe simultanément les absorptions attribuées aux structures polypeptidiques β et α. Il s'agit d'une part des bandes caractéristiques de la conformation β :

1690 et 1620 cm^{-1} : vibration amide I dédoublée [2];

1520-1530 cm^{-1} (large) : bande amide II;

1220 et 695 cm^{-1} : respectivement amide III et amide IV.

Elles sont accompagnées d'une absorption à 1650 cm^{-1} (amide I) qui montre qu'une fraction du polymère adopte la forme α. On distingue en

outre des maximums à 3 280 cm^{-1} (bande amide A correspondant à la vibration de valence ν_{N-H}) et à 3 080 cm^{-1} (amide B).

Il est vraisemblable que la conformation α ne concerne que la partie la plus polycondensée de l'échantillon. On peut s'en assurer en étudiant, entre 1580 et 1730 cm^{-1}, le spectre infrarouge de solutions chloroformiques de fractions de poids moléculaire croissant obtenues en extrayant progressivement le polycondensat par le chloroforme. Lorsque le soluté est constitué par la fraction la plus soluble dont la masse moléculaire est faible, on n'observe aucune absorption notable à 1652 cm^{-1}. Au contraire, les extraits de poids moléculaire plus élevé qui ne se dissolvent que lentement sont caractérisés par un maximum de plus en plus intense à cette fréquence.

Conclusion. — Des méthodes classiques nous ont permis de synthétiser le tripeptide activé HCl, H-Met-Met-Ala-ONp. Cet intermédiaire a pu être polycondensé, dans le chloroforme, en un copolypeptide séquencé très polydispersé ($\overline{M}_p = 2\ 000$, $M_{max} = 6\ 000$). La fraction de faible poids moléculaire adopte une conformation proche de la structure β alors que la forme α se trouve stabilisée lorsque le degré de polymérisation augmente.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) E. J. Cohn et J. T. Edsall, *Proteins, Amino-acids and Peptides*, Reinhold, New York, 1943, p. 372.

(2) T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1647.

(*C. N. R. S. E. R. A.* n° 23,
Laboratoire de Chimie industrielle organique, E.N.S.I.C.,
Faculté des Sciences de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Propriétés électriques du chromite de cobalt finement divisé en fonction d'atmosphères gazeuses.* Note (*) de M. **Michel Moreau** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

En présence d'oxygène, le chromite de cobalt obtenu par la méthode Adkins Connor, tend à devenir semi-conducteur de type P. On peut envisager deux types de défauts de sous-structure. Le gaz carbonique est chimisorbé réversiblement avec un transfert de charge.

Le chromite de cobalt composé du type spinelle normal présente une grande activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation d'hydrocarbures tels que le propane et l'éthylène. La chimisorption des différents gaz intervenant dans ces réactions s'accompagne d'un transfert électronique entre la molécule adsorbée et le catalyseur. L'étude des propriétés électriques de ce dernier peut être utile pour la détermination du mécanisme de la réaction catalysée. A cet effet nous avons effectué des mesures de conductivité électrique au cours de l'adsorption de l'oxygène et du gaz carbonique.

Nos expériences sont relatives à des échantillons préparés par la méthode Adkins Connor ([1]) qui conduit à la formation d'un composé verdâtre très finement divisé dont la surface spécifique déterminée par la méthode B. E. T. est 28 m^2/g et la structure est de type spinelle normal dans laquelle les cations divalents occupent les sites tétraédriques tandis que les cations trivalents occupent les positions octaédriques.

Après sa préparation, l'échantillon est recuit au four à moufle à 400°C pendant 2 jours puis dégazé pendant 4 h à 700°C. Les résultats obtenus sont alors reproductibles ce qui permet de supposer qu'un équilibre de composition et d'activation de la surface a été atteint.

RÉSULTATS. INFLUENCE DE L'OXYGÈNE. — En effectuant des montées de température nous avons déterminé les énergies d'activation de conduction sous différentes pressions d'oxygène. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

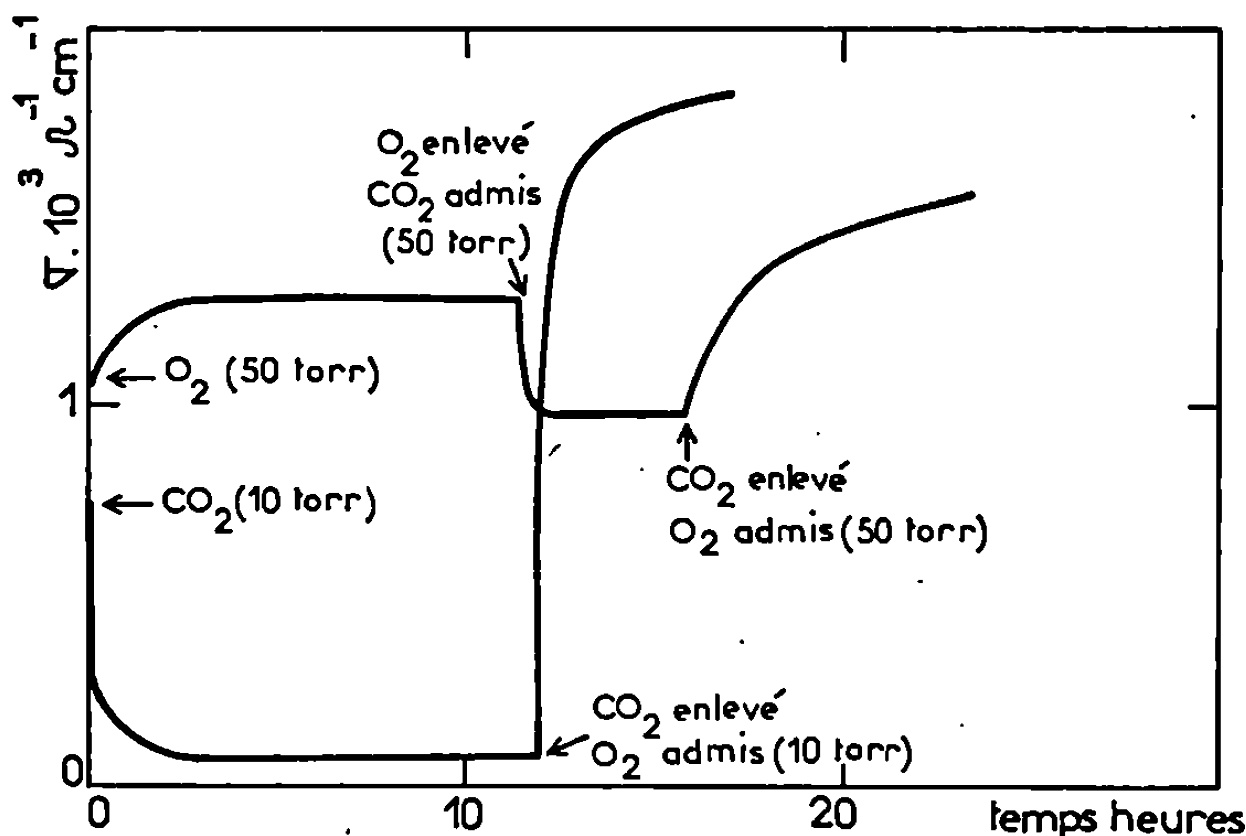
$P_{(torr)}$	$< 10^{-5}$ (Vide dynamique)	0,2	5	50
E_c (eV)	0,33	0,67	0,55	0,42

L'existence d'un maximum dans la valeur de l'énergie d'activation de conduction à mesure qu'on augmente la pression d'oxygène indique une certaine complexité dans le mécanisme de transfert électronique entre l'adsorbant et l'adsorbat et suggère un changement dans le type de conductibilité de l'échantillon étudié.

Les courbes représentant la variation de la conductivité en fonction de la pression mettent en évidence l'existence de deux domaines de température pour lesquels le comportement de l'échantillon est différent.

— Aux températures inférieures à 300°C (180°C par exemple) la conductivité diminue notablement dès les faibles pressions d'oxygène et le sens de variation ne change pas si l'on augmente la pression. Lorsque la température se rapproche de 300°C, la conductivité passe par un minimum puis tend à reprendre sa valeur initiale lorsqu'on fait croître la pression.

— Au-dessus de 300°C, on observe encore un minimum à des pressions d'autant plus faibles que la température augmente et la valeur limite de



Variation de la conductivité du chromite de cobalt avec l'admission successive d'oxygène et de gaz carbonique.

la conductivité atteinte pour quelques dizaines de torrs est supérieure à la valeur initiale.

INTERPRÉTATION. — L'ensemble de ces résultats expérimentaux [valeurs de l'énergie d'activation d'une part, observation d'un minimum dans les courbes $\sigma = f(P_{O_2})$ d'autre part], peut s'interpréter en considérant l'existence de deux types de défauts :

1° Cations cobalt interstitiels ($CoO^{\cdot} + \ominus$) responsables de la semi-conduction par électrons libres prépondérante aux faibles pressions d'oxygène. Ce type de défaut a déjà été mis en évidence par Schmalzried [2]. Il est vraisemblable d'autre part [3] que la méthode utilisée pour la préparation du chromite conduit à un composé excédentaire en cation divalent.

2° Lacunes cationiques dans le réseau de type spinelle $Cr\square' + \oplus$ responsables de la semi-conduction de type P prépondérante à plus forte pression d'oxygène. En raison de l'augmentation de la vitesse de chimisorption de l'oxygènè en fonction de la température on conçoit que le domaine

de pression pour lequel les charges positives sont prépondérantes, s'étende avec la température, du côté des faibles pressions.

INFLUENCE DU GAZ CARBONIQUE. — 1° Les courbes $\log \sigma = f(1/T)$ obtenues à différentes pressions de gaz carbonique présentent une cassure pour une température voisine de 450°C et correspondent à deux valeurs de l'énergie d'activation de conduction indépendantes de la pression du gaz :

$$\theta < 400°C, \quad E_1 = 0{,}26 \text{ eV}, \quad \theta > 500°C, \quad E_2 = 1{,}2 \text{ eV}.$$

Rappelons la valeur obtenue sous vide dynamique $E_0 = 0{,}33$ eV.

2° Dans tout le domaine de température étudiée une diminution brutale et importante de la conductivité est observée dès qu'on introduit une faible pression de gaz carbonique. D'autre part si l'on soumet l'échantillon à 450°C au cycle suivant : vide dynamique, oxygène-gaz carbonique et enfin à nouveau oxygène, les variations de conductivité qui en résultent (*fig.* 1) paraissent correspondre à une fixation de l'oxygène adsorbé par le gaz carbonique et à un déplacement de CO_2 par l'oxygène. De plus, l'adsorption de gaz carbonique a pour effet d'activer la surface de l'échantillon vis-à-vis d'une nouvelle adsorption d'oxygène. On peut donc supposer soit une adsorption compétitive de l'oxygène et du gaz carbonique, soit la formation d'un complexe (CO_3) chargé, qui aurait pour effet d'éliminer une ou deux charges positives associées à l'oxygène en excès suivant que la forme de l'oxygène adsorbé est O^- ou O^{--}. Des essais complémentaires sont en cours pour confirmer ces hypothèses et d'autre part expliquer le comportement du chromite de cobalt vis-à-vis du gaz carbonique dans le domaine de température inférieure à 400°C, domaine qui correspond d'une part à une diminution de la conductivité, d'autre part à une diminution de l'énergie d'activation de conduction par rapport à la valeur obtenue sous vide.

(*) Séance du 5 février 1968.
(1) H. ADKINS et R. CONNOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1091.
(2) H. SCHMALZRIED, *Ber Bunsen, Ge. Physik. Chem.*, 671, 1963, p. 93.
(3) H. CHARCOSSET, *Thèse*, Lyon, 1964.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Équation de la courbe intensité-potentiel d'un système oxydoréducteur simple en régime de diffusion stationnaire dans l'approximation des systèmes quasi rapides.* Note (*) de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Jean-Claude Marchon**, présentée par M. Georges Champetier.

Après les approximations classiques des systèmes rapides et des systèmes lents, une nouvelle approximation est proposée, qui permet de représenter la courbe intensité-potentiel d'un système oxydoréducteur $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ par une équation logarithmique simple. La validité de cette équation dans le domaine des systèmes moyennement rapides est calculée.

L'équation de la courbe intensité-potentiel en régime de diffusion stationnaire d'un système oxydoréducteur simple $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ est établie de manière classique [(1), (2), (3)] à partir de la théorie des vitesses absolues (4) d'une part, et de l'hypothèse de Nernst sur la constance du gradient de concentration dans la couche de diffusion (5) d'autre part. Elle s'exprime selon

$$(I)\quad i = k^0 \left[\frac{\dfrac{i_{Red}}{k_{Red}} \exp\left[(1-\alpha)\dfrac{nF}{RT}(E-E_0)\right] + \dfrac{i_{Ox}}{k_{Ox}} \exp\left[-\alpha\dfrac{nF}{RT}(E-E_0)\right]}{1 + \dfrac{k^0}{k_{Red}} \exp\left[(1-\alpha)\dfrac{nF}{RT}(E-E_0)\right] + \dfrac{k^0}{k_{Ox}} \exp\left[-\alpha\dfrac{nF}{RT}(E-E_0)\right]} \right],$$

i désigne l'intensité du courant dû à la réaction électrochimique, E le potentiel d'électrode, E_0 le potentiel normal du couple Ox/Red, k^0 la constante de vitesse standard du transfert électronique, k_{Ox} et k_{Red} les constantes de vitesse de diffusion de Ox et de Red respectivement (qu'on supposera dans la suite égales à une même valeurs k_D), i_{Ox} et i_{Red} les intensités-limites dues à la diffusion de Ox et de Red respectivement, α le coefficient de transfert cathodique; R, T et F ont leur signification habituelle.

Deux cas-limites sont habituellement considérés [(1), (2), (3)], où la vitesse du processus électrochimique global, c'est-à-dire l'intensité i, et le potentiel d'électrode E sont liés par une relation plus simple : d'une part, l'approximation dite des systèmes rapides, où l'on suppose la constante de vitesse du transfert électronique k^0 infiniment grande par rapport à la constante de vitesse de diffusion k_D; la cinétique globale est alors limitée uniquement par la diffusion de l'espèce électroactive. D'autre part, l'approximation des systèmes lents, où k^0 est supposée infiniment petite. Dans ces deux cas, l'équation (I) peut être simplifiée, et prend la forme d'une relation logarithmique entre le potentiel d'électrode E et une fonction simple de l'intensité i :

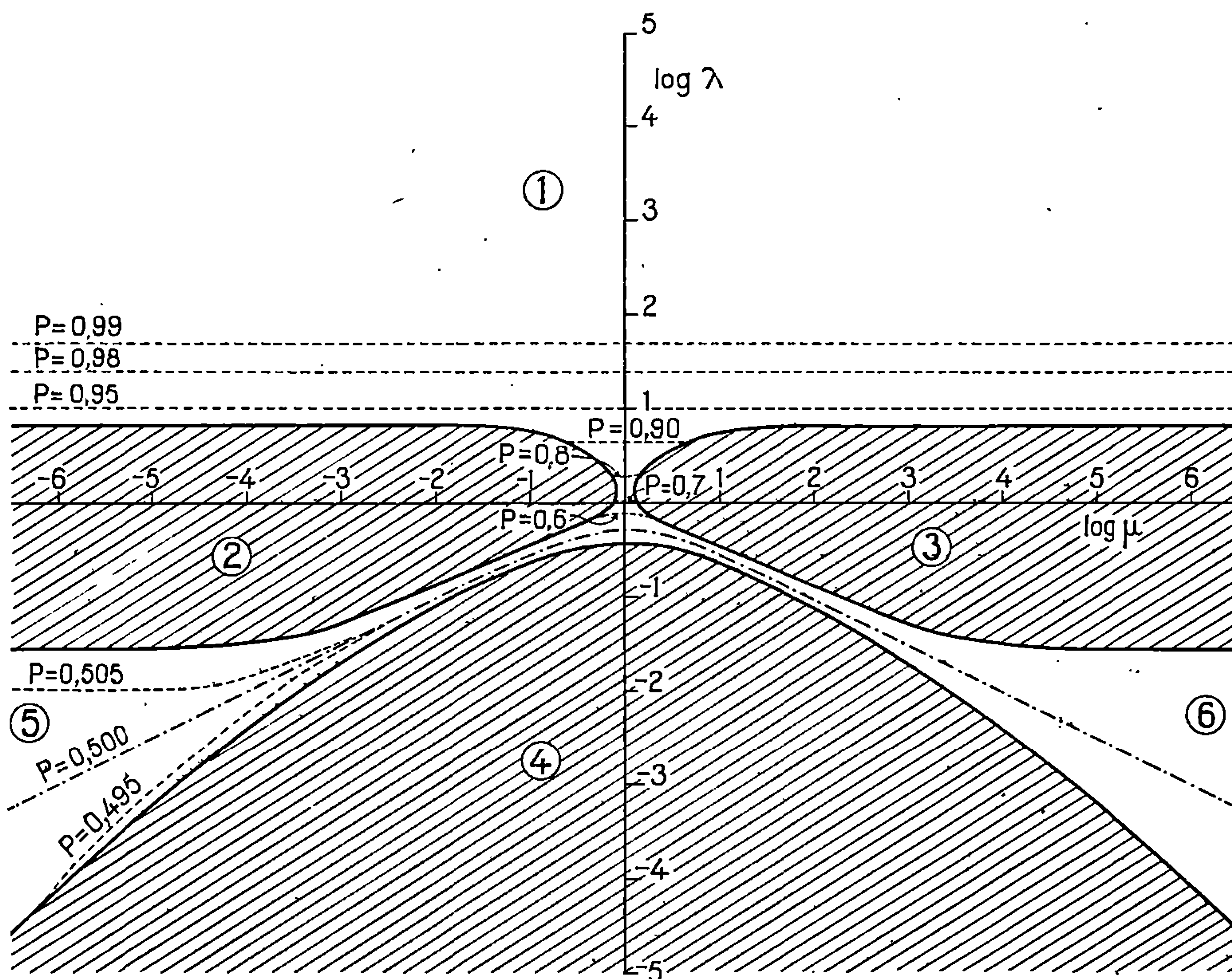
$$(II)\quad E = E_0 + \frac{RT}{nF}\log_e \frac{i - i_{Ox}}{i_{Red} - i} \quad \text{pour les systèmes rapides,}$$

$$(III)\quad E = E_0 + \frac{RT}{\alpha nF}\log_e \frac{k^0}{k_D} + \frac{RT}{\alpha nF}\log_e \frac{i - i_{Ox}}{-i} \quad \text{si } E \ll E_0$$

$$(IV)\quad E = E_0 - \frac{RT}{(1-\alpha) nF}\log_e \frac{k^0}{k_D} + \frac{RT}{(1-\alpha) nF}\log_e \frac{i}{i_{Red} - i} \quad \text{si } E \gg E_0$$

(III) et (IV) : pour les systèmes lents

Dans les cas intermédiaires, où le transfert d'électrons et la diffusion interviennent de façon compétitive dans la cinétique globale (systèmes moyennement rapides), aucune simplification formelle de l'équation (I) n'est en général possible. Cependant, pour certaines valeurs du paramètre cinétique $\lambda = k^0/k_D$ et du rapport des concentrations de Ox et de Red au sein de la solution $\mu = |\mathrm{Ox}|/|\mathrm{Red}| = -i_{\mathrm{Ox}}/i_{\mathrm{Red}}$, la courbe



Domaine de validité de l'équation des systèmes quasi rapides.
(Les courbes en pointillés sont les lignes d'égal coefficient de pente P.)

intensité-potentiel peut être représentée avec une bonne approximation par l'équation :

(V)
$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_0 + \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{P}n\mathrm{F}} \log_e \frac{\dfrac{1}{1+\mu} + \lambda}{\dfrac{\mu}{1+\mu} + \lambda} + \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{P}n\mathrm{F}} \log_e \frac{i - i_{\mathrm{Ox}}}{i_{\mathrm{Red}} - i},$$

où P est un coefficient dépendant uniquement des caractéristiques cinétiques α et λ du couple Ox/Red à l'électrode considérée et de la composition de la solution exprimée par μ :

(VI)
$$\mathrm{P} = \frac{\alpha\lambda}{\dfrac{1}{1+\mu} + \lambda} + \frac{(1-\alpha)\lambda}{\dfrac{\mu}{1+\mu} + \lambda}.$$

Il s'ensuit que, pour ces valeurs particulières de λ et de μ, la transformée logarithmique de la courbe intensité-potentiel, c'est-à-dire la courbe $E = f(\log_{10} y)$ où y est la fonction $(i - i_{Ox})/(i_{Red} - i)$, est pratiquement linéaire, comme dans le cas des systèmes rapides, sans pourtant que sa pente soit égale à $(RT/nF) \log_e 10$.

L'équation (V) s'identifie à l'équation (II) des systèmes rapides lorsque λ tend vers l'infini, et pour une solution contenant Red seul ($\mu = 0$) ou Ox seul ($1/\mu = 0$), à l'une des deux équations (IV) ou (III), respectivement, lorsque λ tend vers zéro.

Le domaine de validité de l'équation (V) a été calculé comme l'ensemble des valeurs de α, λ et μ pour lesquelles le logarithme décimal de y, exprimé selon (V), diffère au plus de ε du logarithme décimal de y exprimé selon (I) dans tout l'intervalle $-1, +1$. Cet intervalle correspond au domaine de potentiel dans lequel l'intensité passe d'une valeur proche de i_{Ox} à une valeur proche de i_{Red}, et où, pratiquement, on obtient la plus grande précision pour la détermination de y.

Pour chaque valeur du coefficient de transfert, le domaine de validité de l'équation (V) peut être représenté par un ensemble de zones dans le plan défini par deux axes rectangulaires gradués respectivement en $\log_{10}\lambda$ et $\log_{10}\mu$. Chaque point de ce plan représente un couple de valeurs λ, μ qui définissent l'équation de la courbe intensité-potentiel d'une solution de composition donnée à une électrode donnée. Le paramètre cinétique λ mesurant la compétition entre la cinétique de transfert électronique et la cinétique de diffusion, les systèmes rapides (qui correspondent aux grandes valeurs de λ) sont situés dans la partie supérieure du diagramme; les systèmes lents, au contraire, sont situés à la partie inférieure.

Le diagramme correspondant à un coefficient de transfert égal à 0,5 et à $\varepsilon = 0{,}06$ est représenté sur la figure 2. On y distingue trois zones hachurées (2), (3) et (4), réparties de façon symétrique par rapport à l'axe $\log \lambda$, où les conditions de l'approximation ne sont pas satisfaites. A l'extérieur de ces trois zones, chaque point définit un couple de valeurs λ, μ pour lesquelles la relation entre E et y est approximativement logarithmique, à l'exception des points de la courbe tracée en traits mixtes, d'équation

$$\text{(VII)} \qquad \lambda^2 = \frac{\mu}{(1+\mu)^2}$$

pour lesquels cette relation est rigoureusement logarithmique :

$$\text{(VIII)} \qquad E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log_e \mu + \frac{2RT}{nF} \log_e \frac{i - i_{Ox}}{i_{Red} - i}.$$

Excluant du domaine de validité de l'équation V la zone (1), domaine des systèmes rapides que nous limitons à sa partie inférieure par la droite $\log \lambda = 1{,}7$ ([6]), et les deux zones (5) et (6), qui correspondent à des systèmes lents, nous appellerons domaine des systèmes quasi rapides l'ensemble

des points de la zone non hachurée d'ordonnée log λ comprise entre —1,5 et +1,7.

Lorsque le coefficient de transfert n'est pas égal à 0,5, le domaine de validité de V n'est pas symétrique par rapport à l'axe log λ, mais conserve une disposition analogue.

La vérification expérimentale de l'équation V est en cours, avec l'étude du système Fe^{3+}/Fe^{2+} en solution aqueuse d'acide perchlorique 1 N à l'électrode à disque de platine.

Les calculs ont été effectués avec l'ordinateur « UNIVAC 1108 » de la Faculté des Sciences d'Orsay.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New-York, 1954.

(2) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TRÉMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.

(3) J. JACQ et O. BLOCH, Rapport I. F. P. n° 11.195, 1964.

(4) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill, New York, 1941.

(5) *Voir* (1), p. 217.

(6) Pour tout point de cette droite, la pente de la transformée logarithmique est égale à $RT/nF \log_e 10$ à 1 % près ($P \neq 0,99$).

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution au classement des phases stationnaires utilisées en chromatographie en phase gazeuse basé sur l'influence de leur polarité sur le temps de rétention.* Note (*) de MM. **Robert Luft** et **Claude Pin**, présentée par M. Henri Normant.

Le coefficient A de l'expression $\log t'_R = A(n-5)$ est souvent utilisé pour le classement des phases stationnaires. Nous montrons que cette expression ne rend pas compte d'une déviation systématique à la linéarité et nous proposons son remplacement par une fonction mathématique plus convenable permettant le calcul d'un coefficient A' mieux utilisable pour le classement des phases stationnaires.

Au cours d'une précédente étude [1] nous avons tenté de relier la polarité d'une phase stationnaire à la pente A de la droite représentative de la fonction $\log t'_R = A(n-5)$, où t'_R représente le temps de rétention corrigé d'un *n*-alcane rapporté à celui du *n*-pentane choisi comme étalon interne, et *n* le nombre d'atomes de carbone de l'alcane.

Des mesures précises montrent que la variation de la fonction $\log t'_R = f(n)$ n'est pas rigoureusement linéaire. La déviation à la linéarité se traduit par une déflection négative ou positive selon que la phase est peu polaire ou très polaire. Aussi, une classification des phases stationnaires telle que celle proposée par Rohrschneider [2], basée sur la différence des pentes A obtenues à partir des *n*-alcanes et des *n*-alcènes, conduit difficilement à des grandeurs chiffrables, puisque les déflections peuvent s'ajouter et entraîner ainsi une erreur importante sur le terme représentant la polarité.

Il est néanmoins possible de définir pour chaque couple « phase stationnaire - série homologue » une droite qui le caractérise.

En effet, nous avons mis au point une méthode de mesure améliorée qui nous assure une reproductibilité des résultats à 1/1000 près et qui permet d'évaluer la déflection avec une précision suffisante. En opérant dans des conditions expérimentales identiques nous avons soumis à l'examen chromatographique les constituants de C_5 à C_{10} des séries homologues des *n*-alcanes et des *n*-alcènes-1 en utilisant deux phases stationnaires, d'une part le *n*-octacosane de polarité pratiquement nulle, d'autre part le β, β'-oxydipropionitrile de très forte polarité.

Une fonction linéaire n'étant pas représentative des points expérimentaux, nous avons fait appel à d'autres fonctions mathématiques dont la plus satisfaisante est

$$\log t'_R = a(n-5) + b\log(n-4) + c$$

pour laquelle les écarts entre les valeurs mesurées et calculées sont inférieurs à 1/100.

Les coefficients a, b, c sont calculés par la méthode des moindres carrés appliquée à cette fonction mathématique.

Le tableau I présente les valeurs des coefficients a, b, c, A, le tableau II les valeurs mesurées et calculées de $\log t'_R$.

TABLEAU I.

	n-octacosane.				β, β'-oxydipropionitrile.			
	a.	b.	d.	A.	a.	b.	c.	A.
n-alcanes.....	0,385	0,002	0,000	0,388	0,311	—0,085	0,000	0,288
n-alcènes-1...	0,389	—0,138	0,106	0,349	0,319	—0,331	0,321	0,220

TABLEAU II.

		n-octacosane.		β, β'-oxydipropionitrile.	
		Valeurs calculées.	Valeurs mesurées.	Valeurs calculées.	Valeurs mesurées.
n-alcanes.	C_5..........	0,000	0,000	0,000	0,000
	C_6..........	0,385	0,388	0,285	0,288
	C_7..........	0,770	0,768	0,582	0,585
	C_8..........	1,155	1,153	0,882	0,882
	C_9..........	1,541	1,548	1,184	1,181
	C_{10}.........	1,925	1,923	1,489	1,491
n-alcènes-1.	C_5..........	0,106	0,105	0,321	0,319
	C_6..........	0,454	0,455	0,540	0,538
	C_7..........	0,818	0,818	0,801	0,807
	C_8..........	1,190	1,198	1,079	1,074
	C_9..........	1,566	1,562	1,366	1,365
	C_{10}.........	1,944	1,944	1,658	1,660

Alors que le comportement chromatographique global, exprimé par A, est différent pour chacune des quatre séries de mesures, l'étude de la partie linéaire de la fonction $\log t'_R = a(n-5) + b\log(n-4) + c$ montre que, pour une phase stationnaire donnée, les valeurs des coefficients a des deux séries homologues n-alcanes et n-alcènes-1 sont très voisines.

Les petits écarts constatés pourraient résulter en partie de la faible différence de tension de vapeur entre n-alcanes et n-alcènes-1 de même longueur de chaîne. De toute façon il est probable que le coefficient a ne dépende que de la structure du squelette de l'hydrocarbure puisque celui-ci n'est pas modifié lorsqu'on passe d'un n-alcane au n-alcène-1 correspondant.

D'autre part, la fonction retenue pour exprimer le temps de rétention relatif corrigé t'_R peut être utilisée pour déterminer la tangente à son origine.

La droite ainsi obtenue, de pente :

$$A' = \left(\frac{d\log t'_R}{dn}\right)_{n=5} = a + \frac{b}{2,3}$$

est vraiment représentative de la série et diffère notablement de la pente A comme le montre le tableau III.

TABLEAU III.

	n-octacosane.		β, β'-oxydipropionitrile.	
	A.	A'.	A.	A'.
n-alcanes..........	0,338	0,386	0,288	0,274
n-alcènes-1.........	0,349	0,329	0,220	0,175

Aussi nous proposons de retenir la valeur de cette pente A', plutôt que celle de la pente A généralement utilisée, en vue du classement des phases stationnaires.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) R. LUFT et CL. PIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 575.

(2) L. ROHRSCHNEIDER, *Z. Anal. Chem.*, 170, 1959, p. 256.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, parc Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de nouvelles phases de type pyrochlore.* Note (*) de MM. **Bernard Raveau** et **Jean-Claude Thomazeau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction à 900°C de l'oxyde WO_3 avec les composés $KTaO_3$ et $KNbO_3$, deux nouvelles phases de type pyrochlore ont été isolées : $K_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ et $K_x(W_{1-x}Ta_x)O_3$ dont les domaines d'homogénéité sont les mêmes dans le cas du tantale et du niobium ($0,50 \leq 2x \leq 0,55$).

Par réaction directe des oxydes WO_3, TiO_2 et du carbonate de potassium, on obtient une nouvelle phase $K_{2x}(W_{1-x}Ti_x)O_3$ isotypique des précédentes mais présentant une teneur en potassium plus élevée $0,53_5 \leq 2x \leq 0,72$.

Afin de préparer des composés $K_x(M_xM'_{1-x})O_3$ présentant un défaut de potassium par rapport aux composés de type pérowskite KMO_3 (M = Ta ou Nb), nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le remplacement du métal M dans les tantalate et niobiate de potassium par un métal de transition possédant un degré d'oxydation plus élevé, tel que le tungstène au degré d'oxydation 6^+.

L'étude des réactions entre les pérowskites KMO_3 (M = Ta ou Nb) et l'oxyde WO_3 a été effectuée de la façon suivante : les mélanges d'oxyde de tungstène et du composé KMO_3 sont intimement broyés dans un mortier d'agate puis chauffés en creuset de platine sous pression d'oxygène de 1/5 d'atmosphère, à une température ne dépassant pas 900°C. Les produits de la réaction sont analysés par diffraction X avec la méthode Seeman-Bohlin. Enfin on vérifie qu'il y a conservation rigoureuse de la masse pour chacune des compositions étudiées. Nous mettons ainsi en évidence deux phases nouvelles $K_x(W_{1-x}Ta_x)O_3$ et $K_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$, qui se présentent sous la forme d'une poudre blanche, et dont les domaines d'homogénéité sont les mêmes dans le cas du tantale et du niobium : $0,50 \leq x \leq 0,55$.

Les diagrammes de diffraction X de ces phases isotypiques des composés de type pyrochlore sont très voisins dans le cas du tantale et du niobium et ne varient pratiquement pas dans le domaine d'homogénéité. Les distances interréticulaires ont été indexées dans le système cubique avec comme paramètre $a = 10,46_9$ Å pour $K_{0,5}(Ta_{0,5}W_{0,5})O_3$ et $a = 10,48_3$ Å pour $K_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ (*voir* tableau I).

La composition de ces phases montre comme dans le cas de $KSbO_3\beta$ (1) que le septième oxygène des pyrochlores classiques $A_2B_2O_7$ n'est pas indispensable à la stabilité du réseau d'octaèdres BO_6 (2). Il semble que leur structure puisse être décrite à partir de celle de $KSbO_3\beta$ (1) dans laquelle la moitié des sites correspondant aux atomes de potassium serait inoccupée.

A plus haute température, 1000°C, ces phases se transforment en composés isotypiques des bronzes quadratiques de potassium K_xWO_3 dont une composition $K_{0,5}(W_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ a été décrite par F. Galasso, L. Katz et R. Ward (3).

TABLEAU I.

$K_{0,5}(Ta_{0,5}W_{0,5})O_3$ ($a = 10,46_9$ Å).				$K_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ ($a = 10,48_3$ Å).			
d_{hkl} obs.	I.	d_{hkl} calc.	h, k, l.	d_{hkl} obs.	I.	d_{hkl} calc.	h, k, l.
6,05	TF	6,044	1 1 1	6,06	TF	6,052	1 1 1
3,153	F	3,156	3 1 1	3,161	F	3,161	3 1 1
3,020	TF	3,022	2 2 2	3,027	TF	3,026	2 2 2
2,619	mF	2,617	4 0 0	2,624	mF	2,621	4 0 0
2,403	m	2,402	3 3 1	2,405	m	2,405	3 3 1
2,138	tf	2,137	4 2 2	2,142	tf	2,140	4 2 2
2,016	mF	2,015	{ 3 3 3 / 5 1 1	2,019	mF	2,017	{ 3 3 3 / 5 1 1
1,853	TF	1,851	4 4 0	1,854	TF	1,853	4 4 0
1,771	F	1,769	5 3 1	1,774	F	1,772	5 3 1
1,598	m	1,596	5 3 3	1,599	m	1,599	5 3 3
1,579	TF	1,578	6 2 2	1,581	TF	1,580	6 2 2
1,510	m	1,511	4 4 4	1,513	m	1,513	4 4 4
1,465	m(+)	1,466	{ 7 1 1 / 5 5 1	1,468	m(+)	1,468	{ 7 1 1 / 5 5 1
1,362	F	1,363	{ 7 3 1 / 5 5 3	1,363	F	1,365	{ 7 3 1 / 5 5 3

TABLEAU II.

$K_{2x}(W_{1-x}Ti_x)O_3$; $0,53_6 \leq 2x \leq 0,72$ ($a = 10,37_8$ Å).

d_{hkl} obs.	I.	d_{hkl} calc.	h, k, l.
5,988	TF	5,992	1 1 1
3,129	TF	3,129	3 1 1
2,997	TF	2,996	2 2 2
2,594	mF	2,594	4 0 0
2,383	m (+)	2,381	3 3 1
2,122	tf	2,118	4 2 2
1,997	m (+)	1,997	{ 3 3 3 / 5 1 1
1,834	mF	1,834	4 4 0
1,755	m (+)	1,754	5 3 1
1,583	m (+)	1,582	5 3 3
1,565	mF	1,564	6 2 2
1,497	m (+)	1,498	4 4 4
1,453	m (+)	1,453	{ 7 1 1 / 5 5 1
1,336	m (+)	1,341	{ 7 3 1 / 5 5 3

Nous avons essayé de préparer des composés $K_x(M'_{1-x}M_x)O_3$ de même type que les précédents, plus riches en potassium, en remplaçant le métal M (Ta ou Nb) par un métal possédant un degré d'oxydation plus faible, c'est le cas pour le titane par exemple. Par réaction entre les

oxydes TiO_2, WO_3 et le carbonate de potassium, à 800°C dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, nous isolons une nouvelle phase $K_{2x}(W_{1-x}Ti_x)O_3$, isotypique des précédentes et dont le domaine d'homogénéité est $0{,}53_5 \leqq 2x \leqq 0{,}72$.

La limite supérieure de ce domaine est cependant difficile à préciser car il y a risque de formation de verres pour ces teneurs en potassium.

Cette phase se présente sous la forme d'une poudre blanche. Les distances interréticulaires de ce composé ont été indexées dans le système cubique avec comme paramètre $a = 10{,}37_8$ Å (*voir* tableau II) et ne varient pratiquement pas dans tout le domaine d'homogénéité.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) N. SCHREWELIUS, *Diss.*, Stokholm, 1943, p. 144.
(2) M. GASPERIN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 83, 1960, p. 1-21.
(3) F. GALASSO, L. KATZ et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5898-5899.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution du zinc par le cadmium dans le spinelle* Zn_2SnO_4. *Étude de la répartition des cations dans la solution solide* $Zn_{2-2x}Cd_{2x}SnO_4$. Note (*) de MM. **Jacques Choisnet**, **Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la substitution du zinc par le cadmium dans le spinelle inverse Zn_2SnO_4 permet de mettre en évidence un large domaine de solution solide à structure cubique de type spinelle $Zn_{2-2x}Cd_{2x}SnO_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$). La répartition des cations dans les différents sites de cette structure a été obtenue par des mesures d'intensité des diagrammes de poudre.

La substitution du métal bivalent M dans les spinelles M_2SnO_4 par un métal bivalent M′ est susceptible de présenter des particularités intéressantes lorsque M′ ne peut à lui seul donner des composés de type M'_2SnO_4. Ainsi, par exemple, I. Morgenstern-Badarau, P. Poix, A. Michel [1] étudient le remplacement d'un métal bivalent M (M = Zn, Co) dans les spinelles M_2SnO_4, par le nickel au degré d'oxydation 2 et mettent en évidence des domaines de solutions solides $M_{2-2x}Ni_{2x}SnO_4$. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le remplacement du métal M dans les spinelles M_2SnO_4 par un métal au degré d'oxydation 2 de plus grande taille et possédant des caractères assez différents de ceux du nickel. C'est le cas pour le cadmium dont le comportement se rapproche de celui des métaux de transition Fe, Cd, Ni par la formation de composés de type ilménite $CdTiO_3$, $CdSnO_3$ [[2], [3]] et s'en éloigne par la formation de composés de type pérowskite $CdTiO_3$, $CdSnO_3$ [[4], [5]]. De plus, comme le nickel, le cadmium est remarquable par son inaptitude à donner un composé de type spinelle Cd_2SnO_4 [[6], [7]]. Nous exposons ici l'étude de la substitution du zinc par le cadmium dans le spinelle Zn_2SnO_4.

Les réactions ont été effectuées de la façon suivante : les mélanges d'oxydes SnO_2, ZnO, CdO sont intimement broyés dans un mortier d'agate, puis chauffés à des températures comprises entre 900 et 1050°C. La présence d'oxyde de cadmium nécessite un préchauffage à une température ne dépassant pas 900°C de façon à éviter un départ d'oxyde éventuel. Plusieurs broyages et recuits sont nécessaires afin d'assurer une réaction totale. On vérifie que pour chaque réaction, il y a conservation rigoureuse de la masse. La couleur des produits obtenus évolue du jaune pâle au jaune vif au fur et à mesure que la teneur en cadmium augmente. L'analyse des produits de la réaction par diffraction X permet de mettre en évidence un domaine de solution solide à structure cubique de type spinelle assez étendu :



$$SnO_2 + 2(1-x)\,ZnO + 2x\,CdO \rightarrow Zn_{2-2x}Cd_{2x}SnO_4, \quad \text{avec } 0 < x \leq 0,8.$$

Pour des teneurs plus élevées en oxyde de cadmium ($x > 0,8$), on obtient un domaine biphasé $Cd_2SnO_4 + Zn_{0,4}Cd_{1,0}O_4$. L'étude de l'évolution du paramètre a de la maille cubique en fonction de la teneur en cadmium ($2x$) nous conduit à distinguer deux domaines de variation linéaires : (I) pour $0 \leqq 2x \leqq 1$ et (II) pour $1 \leqq 2x \leqq 1,6$ (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

	(I)						(II)		
$2x$.....	0.	0,2.	0,4.	0,6.	0,8.	1.	1,2.	1,5.	1,6.
$a \pm 0,01$ Å.....	8,65	8,71	8,76	8,82	8,88	8,94	8,98	9,03	9,05

L'existence de ces deux domaines (I) et (II) tendrait à prouver que la substitution du zinc par le cadmium dans le spinelle inverse Zn_2SnO_4, se produit dans le premier domaine de façon préférentielle sur un type de sites, puis dans le second domaine sur l'autre type de sites.

Afin de déterminer la répartition des ions zinc et cadmium, nous avons étudié la variation du rapport des facteurs de structure des raies (400) et (220) et celui des raies (400) et (222) pour les différentes teneurs en cadmium en utilisant la méthode décrite par Bertaut ([8]). Les rapports des facteurs de structure observés $[F_{400}/F_{220}]$ et $[F_{400}/F_{222}]$ sont déduits des intensités I_{400}, I_{220} et I_{222} corrigées des facteurs de multiplicité des plans et des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les mesures d'intensité ont été effectuées au diffractomètre à poudre enregistreur. En accord avec P. Poix et A. Michel ([9]), nous trouvons comme valeur du paramètre u de l'oxygène $u = 0,390$ pour Zn_2SnO_4, valeur qui se conserve dans tout le domaine (I). Dans le domaine (II) nous trouvons $u = 0,395$. Ces valeurs de u assurent l'accord entre les résultats de la répartition cationique obtenus avec le couple de raies (400) (220) préconisé par Bertaut et ceux obtenus avec le couple de raies (400) (222).

TABLEAU II.

	$2x$.	$\left(\frac{F_{400}}{F_{222}}\right)_{obs}$.	$\left(\frac{F_{400}}{F_{220}}\right)_{obs}$.	Répartition des cations. Sites tétraéd.	Sites octaéd.
(I)	0.........	$1,52 \pm 0,02$	$2,46 \pm 0,03$	Zn_1	Zn_1 Sn_1
	0,2.......	$1,40 \pm 0,02$	$2,03 \pm 0,03$	$Zn_{0,8}$ $Cd_{0,2}$	Zn_1 Sn_1
	0,4.......	$1,34 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,03$	$Zn_{0,67}Cd_{0,33}$	$Zn_{0,93}Cd_{0,07}Sn_1$
	0,6.......	$1,26 \pm 0,02$	$1,56 \pm 0,02$	$Zn_{0,50}Cd_{0,50}$	$Zn_{0,9}$ $Cd_{0,1}$ Sn_1
	0,8.......	$1,21 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,02$	$Zn_{0,36}Cd_{0,64}$	$Zn_{0,84}Cd_{0,16}Sn_1$
	1.........	$1,16 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,02$	$Zn_{0,27}Cd_{0,73}$	$Zn_{0,73}Cd_{0,27}Su_1$
(II)	1,2.......	$1,08 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,02$	$Zn_{0,22}Cd_{0,78}$	$Zn_{0,58}Cd_{0,42}Sn_1$
	1,5.......	$1,06 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,02$	$Zn_{0,15}Cd_{0,65}$	$Zn_{0,35}Cd_{0,65}Sn_1$
	1,6.......	$1,07 \pm 0,01$	$1,35 \pm 0,02$	$Zn_{0,12}Cd_{0,88}$	$Zn_{0,28}Cd_{0,72}Sn_1$

Le tableau II donne la répartition des cations sur les différents sites de la structure spinelle en fonction de la composition. Il nous autorise à conclure à la formation d'une solution solide à structure spinelle mixte.

Il est intéressant de remarquer l'occupation préférentielle des sites tétraédriques par les ions cadmium, bien que ce dernier soit de taille beaucoup plus grande que l'ion zinc. Il est probable que l'écart important du paramètre *u* à la valeur idéale traduise la déformation des sites tétraédriques, déformation qui peut aller jusqu'à les rendre plus spacieux que les sites octaédriques.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2192.
(2) T. F. W. Barth et E. Posnjak, *Z. Krist.*, 88 A, 1934, p. 265.
(3) I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 692.
(4) H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc. London*, 58, 1946, p. 133.
(5) I. Naray-Szabo, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 202.
(6) A. J. Smith, *Acta Crystallogr.*, 13, 1960, p. 749.
(7) M. Tromel, *Naturwiss.*, 54, 1967, p. 17.
(8) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
(9) P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1653.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux nitrures de tantale.*

Note (*) de M. **Jean-Claude Gilles**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux nouveaux nitrures de tantale Ta_4N_5 et Ta_5N_6 ont été préparés par décomposition, dans des conditions différentes, du nitrure Ta_3N_5. Leurs structures peuvent être décrites comme des empilements cubique compact déformé (Ta_4N_5) et hexagonal (Ta_5N_6) d'atomes de tantale avec lacunes ordonnées.

On connaît quatre nitrures de tantale : Ta_2N ($TaN_{0,4-0,5}$), δ-TaN ($TaN_{0,8-0,9}$), ε-TaN et Ta_3N_5 [(1), (2), (3)]. Dans ce dernier, récemment découvert, le tantale et l'azote présentent les degrés d'oxydation $+5$ et -3. Il se décompose par chauffage avec perte d'azote en donnant naissance selon les conditions, à différents nitrures dans lesquels les teneurs en azote sont comprises entre celles de ε-TaN et de Ta_3N_5.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire deux de ces nitrures : Ta_4N_5 et Ta_5N_6.

Le nitrure Ta_4N_5 est obtenu par décomposition de Ta_3N_5 à 900°C en atmosphère d'argon purifié. Nous avons interprété son diagramme de Debye-Scherrer à l'aide d'un réseau quadratique centré de paramètres :

$$a = 6,831_3\,\text{Å}, \quad c = 4,269_6\,\text{Å} \quad (V = 199,19\,\text{Å}^3).$$

La maille élémentaire contient 8 atomes de tantale et 10 atomes d'azote. On peut rattacher cette structure à celle du chlorure de sodium. Les lacunes ordonnées du sous-réseau de tantale conduisent à envisager une maille multiple. La surstructure est accompagnée d'autre part d'une déformation selon l'axe *c*. Les paramètres de la maille quadratique d'origine sont :

$$a_0 = 4,320\,\text{Å} = a\sqrt{\frac{2}{5}}, \qquad c_0 = 4,269\,\text{Å} = c \quad (\textit{figure}).$$

Le groupe d'espace le plus symétrique compatible avec cette surstructure est $I\,4/m$ (C_{4h}^5).

Le chauffage de Ta_3N_5 sous ammoniac à 950°C conduit à un nitrure hexagonal de composition Ta_5N_6. Nous avons interprété le diagramme de poudres à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres :

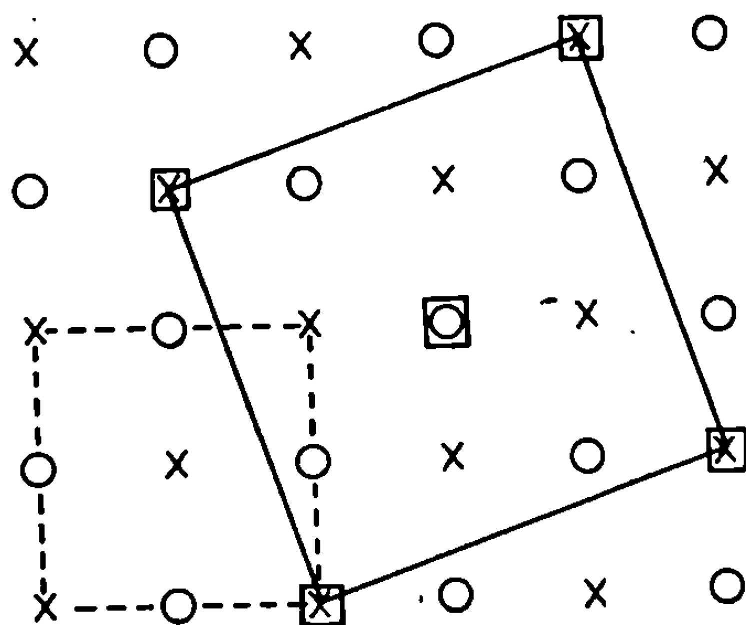
$$a = 5,176_6, \qquad c = 10,353\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 2, \qquad V = 240,3\,\text{Å}^3.$$

Les paramètres de Ta_5N_6 peuvent être rapprochés de ceux de δ-TaN et surtout ε-TaN :

$$a \# a_\varepsilon \# a_\delta\sqrt{3},$$
$$c \# 4c_\varepsilon$$

Cependant les intensités relatives des raies de diffraction de Ta_5N_6 conduisent à envisager un empilement des atomes de tantale différent de celui des nitrures δ ou ε. En effet l'ensemble des atomes de tantale forme un réseau hexagonal compact lacunaire d'un type particulier qu'on peut décrire à l'aide de la séquence ABAC.... Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques de la structure.

Les groupes d'espace de symétrie la plus élevée compatible avec cet édifice et les conditions d'extinction relevées dans le spectre de rayons X



Projection sur le plan (001) des atomes de tantale de Ta_4N_5.
× atome de tantale à la cote 0;
○ atome de tantale à la cote 1/2;
□ lacune.
En pointillé, le contour de la maille type NaCl;
En traits pleins, le contour de la maille de Ta_4N_5.

sont $P\,6_3/mcm$ ou $P\,\overline{6}\,c\,2$, selon la répartition des lacunes dans le réseau métallique. On peut décrire ainsi le nitrure Ta_5N_6 dans le groupe d'espace $P\,6_3/mcm$ (D^3_{6h}) :

12 atomes d'azote en 12 (k) avec $x \# 1/3$, $z \# 5/8$;

6 atomes de tantale en 6 (g) avec $x \# 1/3$;

4 atomes de tantale en 4 (a).

Les deux nouveaux nitrures de tantale mis en évidence sont caractérisés par un rapport azote/métal supérieur à l'unité. La répartition des lacunes dans le sous-réseau de tantale conduit à deux types nouveaux de structure :

— au nitrure Ta_4N_5 correspond un empilement cubique compact d'atomes de tantale affecté d'une déformation quadratique;

— au nitrure Ta_5N_6 correspond un empilement hexagonal d'atomes de tantale différent de celui rencontré dans les autres nitrures de tantale.

(*) Séance du 5 février 1968.

([1]) G. Brauer et K. H. Zapp, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 277, 1954, p. 129.
([2]) N. Schonberg, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 199.
([3]) G. Brauer, J. Weidlein et J. Strahle, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 348, 1966, p. 298.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention des variétés monocliniques des oxydes* La_2O_3 *et* Pr_2O_3. Note (*) de MM. **Marc Daire** et **Bernard Willer**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de coprécipitation des hydroxydes de lanthane ou de praséodyme, et de nickel, suivie d'un recuit à 1200°C, conduit à l'obtention des formes monocliniques des oxydes La_2O_3 et Pr_2O_3; les paramètres de ces nouvelles variétés sont donnés.

Au cours de l'établissement du diagramme d'équilibre des oxydes La_2O_3-NiO, à partir des hydroxydes coprécipités, l'un d'entre nous avait signalé l'influence du mode de préparation des échantillons sur la nature des phases observées [1]. Le composé La_2NiO_4 [2] avait été obtenu par recuit des hydroxydes coprécipités d'une solution de nitrates. Mais la présence en faible quantité du composé $LaNiO_3$ [3] compliquait la représentation du diagramme binaire, par ailleurs confirmé, sauf sur ce dernier point, par la méthode céramique.

Il était donc intéressant de compléter cette étude, en essayant de préciser les facteurs qui influencent l'apparition de divers composés, au cours des réactions entre les oxydes La_2O_3 et NiO préparés suivant des méthodes différentes. Nous avons retenu les modes de synthèse suivants :

1° recuit à 1200°C durant 24 h du mélange intime des oxydes purs;

2° décomposition lente par chauffage à 50°C/h des mélanges de nitrates, de carbonates ou d'oxalates, et recuit identique au précédent;

3° coprécipitation des hydroxydes à partir des nitrates ou des chlorures, et recuit à 1200°C.

L'examen aux rayons X à l'aide d'une chambre P. M. de Wolff (rayonnement K_α du fer) met en évidence que, pour les mélanges équimoléculaires, la méthode céramique, ainsi que la décomposition des nitrates et des carbonates conduit à la formation du seul composé La_2NiO_4. Cependant la décomposition des oxalates entraîne la formation, à côté de La_2NiO_4, de faibles quantités du composé décrit comme étant $LaNiO_3$ [3]. Par contre les diagrammes X des produits obtenus à partir des coprécipités d'hydroxydes se révèlent être très différents. En effet, d'une part la formation du composé La_2NiO_4 n'est pas systématique, d'autre part nous observons, à côté des raies de l'oxyde NiO, l'apparition de nouvelles réflexions, ne correspondant à aucun corps connu, compatible avec les produits de départ (*fig.* 1). La présence d'oxyde de nickel en excès conduit alors à formuler l'hypothèse de l'existence, soit d'un nouveau composé oxygéné du lanthane et du nickel, plus pauvre en nickel que La_2NiO_4, soit d'une nouvelle variété allotropique de La_2O_3.

Afin de pouvoir décider entre les deux possibilités, nous avons été conduits à préparer de l'oxyde de lanthane pur, dans des conditions

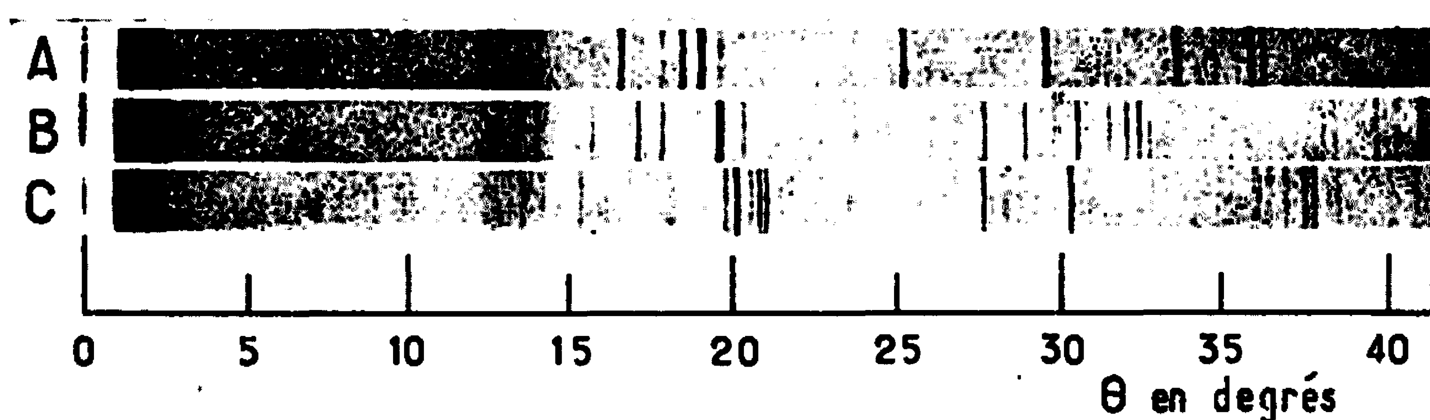


Fig. 1. — Spectrogrammes X (rayonnement K_α du fer).
A. Oxydes de lanthane hexagonal et monoclinique.
B. Oxyde de lanthane monoclinique et oxyde de nickel.
C. Oxyde de praséodyme monoclinique et oxyde de nickel.

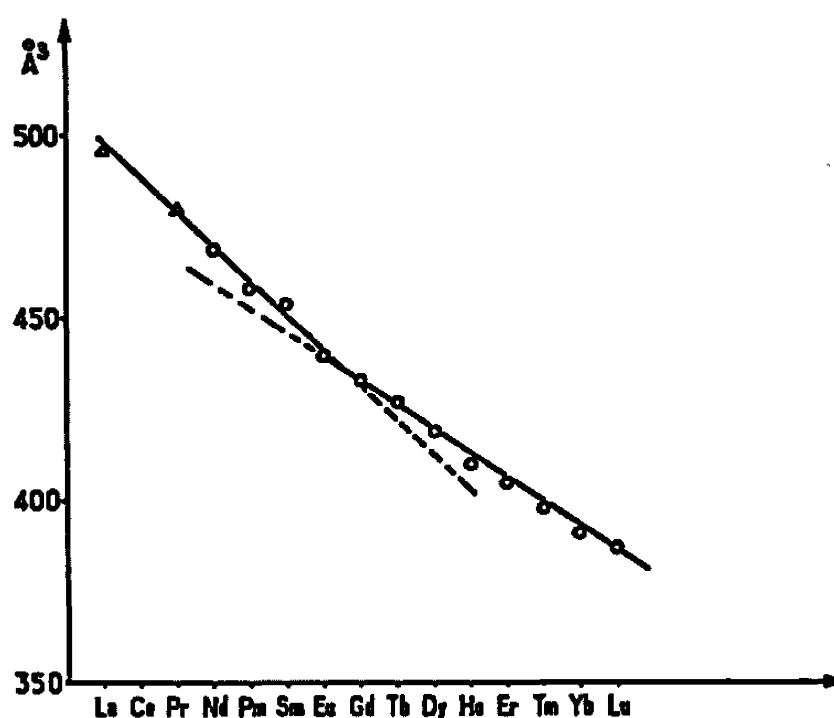


Fig. 2. — Volume de maille des oxydes de terres rares monocliniques en fonction du numéro atomique :
Δ : ce travail; ○ : autres terres rares.

identiques à celles de la coprécipitation. Nous décelons alors sur les clichés de rayons X la présence de raies de faible intensité, s'ajoutant à celles de l'oxyde de lanthane hexagonal, produit principal formé. Les valeurs des distances réticulaires déduites de ces réflexions, et celles obtenues à la suite du recuit du mélange d'hydroxydes coprécipités sont identiques; l'existence d'une forme allotropique de La_2O_3 paraît donc vraisemblable. En effet, nous noterons que si la forme monoclinique des oxydes de terres rares a pu être obtenue dans diverses conditions depuis le néodyme jusqu'au lutécium, la forme monoclinique de La_2O_3 n'a pas été signalée, et celle de Pr_2O_3 ([4]) n'a pas été clairement établie. Il était donc intéressant d'appliquer la même méthode de préparation à l'oxyde de praséodyme. Là encore nous avons mis en évidence l'apparition de réflexions nouvelles pouvant correspondre à l'existence d'une nouvelle phase (*fig.* 1).

Le dépouillement des diagrammes Debye-Scherrer, effectué par la méthode de Ito, nous conduit à proposer pour ces deux nouvelles variétés une maille monoclinique de paramètres :

Oxyde.	$a \pm 0{,}01$ Å.	$b \pm 0{,}003$ Å.	$c \pm 0{,}008$ Å.	$\beta \pm 0{,}005°$.	V (Å³).
La_2O_3.......	14,60	3,717	9,275	99,77	496
Pr_2O_3.......	14,45	3,720	9,090	100,50	480

La représentation du volume de maille en fonction du numéro atomique (*fig.* 2) permet de constater que cette nouvelle variété de La_2O_3 s'inscrit tout naturellement dans la série des oxydes de terres rares monocliniques [nous avons adopté pour cette représentation les valeurs des paramètres indiqués par Hoekstra (5) et Weigel (6); le volume de Nd_2O_3 a été obtenu après indexation et dépouillement des résultats expérimentaux de Shafer et Roy (7)].

Nous avons donc mis en évidence la possibilité d'existence des variétés monocliniques des oxydes La_2O_3 et Pr_2O_3. La présence de NiO stabiliserait cette forme allotropique; nous noterons l'analogie vraisemblable avec la stabilisation par CaO des variétés monocliniques des oxydes des derniers éléments des lanthanides (8). Enfin, cette étude démontre une fois de plus la fécondité des méthodes de coprécipitation, lors de la préparation d'espèces chimiques, par suite de la complexité des mécanismes réactionnels qu'elles impliquent.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) J. Cassedanne, *An. Acad. Bras. Ci.*, 36, 1964, p. 13 et *Thèse*, Strasbourg, 1966.
(2) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 304; M. Foëx, A. Mancheron et M. Line, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3027.
(3) A. Wold, B. Post et E. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4911.
(4) M. Foëx, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1717.
(5) H. R. Hoekstra, *Inorganic Chem.*, 5, 1966, p. 754.
(6) F. Weigel et U. Scherer, *Radiochim. Acta*, 4, 1965, p. 197.
(7) M. W. Shafer et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 568.
(8) M. Foëx, *Bull. Soc. franç. Minér.-Cristal.*, 88, 1965, p. 521; F. Queyroux, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4430 et *Rev. Hautes temp. Réfr.*, 2, 1965, p. 307.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,*
Laboratoire de Chimie générale,
1, *rue Blaise Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés du type* M_3CeF_6 *et* $M_2M'CeF_6$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Besse** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé les composés M_3CeF_6 (M = K, Rb, Cs) et $M_2M'CeF_6$ (M et M' = Na, K, Rb, Cs). Tous ces produits cristallisent dans le système cubique, nous proposons des paramètres de maille pour chaque corps et traçons la courbe de variation du volume molaire en fonction de la somme des rayons ioniques des cations.

Les composés du type M_3MeF_6 ont fait l'objet de nombreuses études notamment pour Me = Al, Fe, Cr, In, Y [(1), (2)]. Avec le cérium, seuls sont signalés les composés Rb_3CeF_6 (1) cristallisant dans le système cubique, Cs_3CeF_6 de structure hexagonale et K_3CeF_6 (3) de structure inconnue. Nous avons repris ces résultats et étendu l'étude aux composés $M_2M'CeF_6$ obtenus en substituant un cation alcalin M par un autre M'.

Dix produits, dont sept nouveaux, ont été préparés par la méthode suivante : le fluorure de cérium III et le (ou les) fluorure alcalin, pris en quantité stœchiométrique, soigneusement mélangés, pastillés et chauffés en ampoule de « pyrex » scellée sous vide. Les températures et durées de chauffe sont 580°C et 48 h sauf pour le composé K_3CeF_6 pour lequel nous avons opéré à 500°C pendant 48 h. Il n'y a dans aucun cas attaque du verre.

L'analyse radiocristallographique montre que, dans nos conditions expérimentales, nous obtenons des composés définis M_3CeF_6 et $M_2M'CeF_6$ chaque fois que le rayon ionique moyen des alcalins $[(2rM^+ + rM'^+)/3]$ est supérieur ou égal à 1,33 Å (les rayons ioniques sont ceux de Goldschmidt). Ainsi nous n'avons pu obtenir les composés Rb_2NaCeF_6, K_2NaCeF_6, Na_3CeF_6 et ses dérivés Na_2MCeF_6. K_3CeF_6 est instable et se transforme à 628°C en $KCeF_4$ et KF (3).

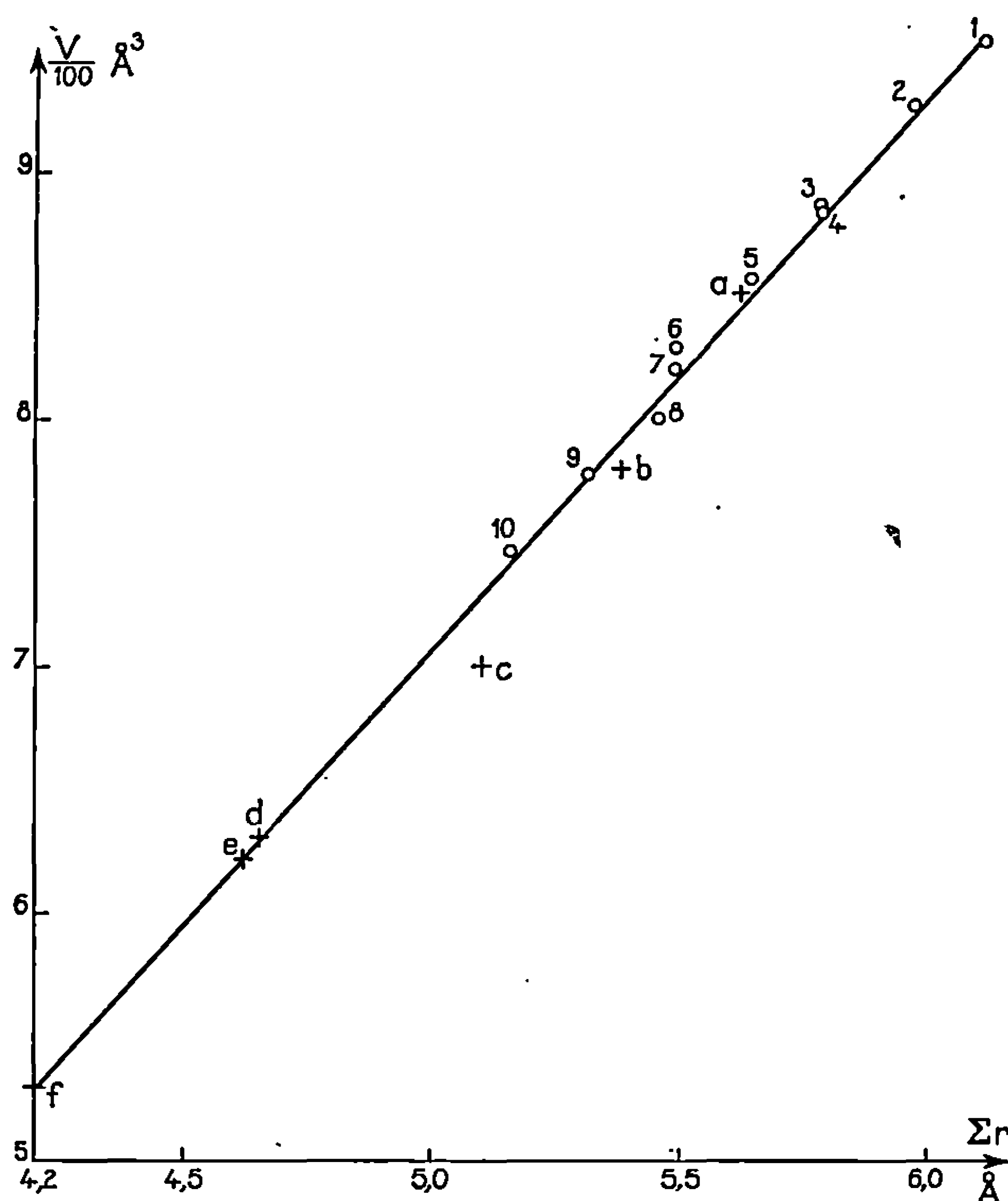
TABLEAU I.

	Σ*r* cations (Å).	*a* (Å) ± 0,03.	d_{th} (g/cm³).	d_{mes}.
Cs_3CeF_6	6,13	9,84₅	4,54	4,60
Cs_2RbCeF_6	5,98	9,75	4,41	4,40
Cs_2KCeF_6	5,80	9,61	4,25₅	4,30
Rb_2CsCeF_6	5,80	9,60	4,17₅	4,20
Rb_3CeF_6	5,65	9,49	3,95	4,00
Rb_2KCeF_6	5,50	9,40	3,69	3,75
K_2CsCeF_6	5,50	9,36	3,76	3,75
Cs_2NaCeF_6	5,47	9,26	4,54	4,40
K_2RbCeF_6	5,32	9,20	3,56	3,45
K_3CeF_6	5,17	9,07₅	3,30	3,40

Pour tous ces corps : Z = 4.

L'examen des diffractogrammes montre que, dans tous les cas nous obtenons une structure cubique, même pour Cs_3CeF_6 signalé hexagonal dans la littérature. L'analyse thermique différentielle de ce produit ne révèle aucun accident permettant de mettre en évidence un changement de structure; il est vrai que, le produit se sublimant, la courbe obtenue présentait une forte dérive.

Les paramètres que nous proposons sont notés dans le tableau I, les composés sont classés par valeur décroissante de la somme des rayons ioniques des cations.



1, Cs_3CeF_6; 2, Cs_2RbCeF_6; 3, Cs_2KCeF_6; 4, Rb_2CsCeF_6; 5, Rb_3CeF_6; 6, Rb_2KCeF_6; 7, K_2CsCeF_6; 8, Cs_2NaCeF_6; 9, K_2RbCeF_6; 10, K_3CeF_6. *a*, Rb_3PrF_6; *b*, Rb_3InF_6; *c*, Rb_3FeF_6; *d*, K_3FeF_6; *e*, K_3CrF_6; *f*, K_2NaAlF_6.

Dans les diffractogrammes des composés Cs_3CeF_6 et Cs_2RbCeF_6 un certain nombre de raies sont éteintes, bien que les produits soient parfaitement cristallisés. Par contre, on remarque une analogie certaine entre les spectres de Rb_3CeF_6 (et les suivants) et de K_2NaAlF_6. On peut donc supposer que tous ces composés cristallisent dans le même système que K_2NaAlF_6 : T_h^6 $Pa3$. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé la règle de Gattow ([4]) selon laquelle, pour des cristaux isotypes, le volume moléculaire varie linéairement avec la somme des rayons des cations (l'anion étant identique). Nous traçons donc (*fig.* 1) la courbe représentant la variation du volume moléculaire; en fonction de la somme des rayons

des cations, en y faisant figurer nos produits ainsi que les sels M_3MeF_6 ou $M_2M'MeF_6$ qui, selon la littérature ([5]), cristallisent dans le même groupe $Pa3$. Tous ces points sont sensiblement sur la même droite, ce qui tend à prouver que tous nos composés cristallisent bien dans ce système, y compris Cs_3CeF_6 et Cs_2RbCeF_6 dont les diffractogrammes présentaient quelques différences.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

([1]) H. Bode et E. Voss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 1.
([2]) R. E. Thoma, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 220.
([3]) G. A. Bukhalova et E. P. Babaeva, *Zh. Neorgan. Khim.*, 3, 1966, p. 624.
([4]) Gattow, *Angew. Chem.*, 72, 1960; p. 583; *Naturwiss.*, 50, 1963, p. 152; *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 419.
([5]) R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, 3e édition, Interscience Publishers, 3, 1965, p. 375.

(*Laboratoire de Chimie minérale II, Faculté des Sciences, 17 ter, rue P.-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des zirconates de métaux bivalents et trivalents.* Note (*) de MM. **Guy Pâris**, **György Szabo** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les zirconates à structure perovskite du plomb et des alcalino-terreux ainsi que les zirconates à structure pyrochlore des lanthanides légers (du La au Gd) peuvent être facilement obtenus par pyrolyse de complexes organiques (formiates-oxalates-citrates). Le zirconate de praséodyme $Pr_2Zr_2O_7$ nouvellement décrit, a pour maille $a = 10,688$ Å.

Parmi les oxydes mixtes que forme la zircone avec les oxydes des métaux bivalents ou trivalents, nous rappellerons que des zirconates $MZrO_3$ de type perovskite, ou $M'_2Zr_2O_7$ de type pyrochlore résultent de la combinaison de ZrO_2 avec respectivement les oxydes MO ou M'_2O_3 si les métaux M et M′ ont des rayons ioniques suffisamment grands. Ces zirconates, déjà bien étudiés pour la plupart, s'obtiennent habituellement par réaction des oxydes ou des carbonates avec la zircone à des températures au moins égales à 1500°C. Depuis quelques années ont été développées des méthodes permettant d'obtenir les oxydes mixtes à des températures généralement très inférieures à 1000°C et qui consistent à pyrolyser soit des coprécipités d'hydroxydes [1] soit des complexes mixtes [2]. Ayant, pour notre part, pratiqué les unes et les autres, nous choisirons la préparation de quelques zirconates pour illustrer plus spécialement l'intérêt de la pyrolyse des complexes.

Zirconates a structure perovskite. — Les complexes oxaliques ou citriques conviennent particulièrement bien pour préparer les zirconates de plomb ou de métaux alcalino-terreux.

Dans le premier cas, on obtient les complexes $M[ZrO(C_2O_4)_2]\, n\,H_2O$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb) de la façon suivante. Par réaction, en milieu méthanolique, d'acide oxalique sur un sel de zirconium (oxychlorure ou nitrate), on prépare d'abord l'acide complexe zirconyl-oxalique $H_2[ZrO(C_2O_4)_2]\,3\,H_2O$; cette poudre est ensuite neutralisée à sec par un courant d'ammoniac dilué par de l'azote; le sel d'ammonium formé est dissous dans l'eau puis traité par une solution concentrée de chlorure alcalino-terreux ou de nitrate de plomb, pour précipiter le complexe cherché.

Pour obtenir les complexes citriques $M[ZrO(C_6H_4O_7)]\,5\,H_2O$, on commence par préparer le sel d'ammonium $(NH_4)_2[ZrOC_6H_4O_7]\,2\,H_2O$ en précipitant par l'alcool la solution résultant du traitement d'un sel de zirconium par l'acide citrique, puis par l'ammoniaque jusqu'à neutralité. Le citrato-zirconate d'ammonium est ensuite traité comme l'oxalato-zirconate pour précipiter le complexe cherché.

Ces complexes, après filtration, lavage et séchage, sont soumis à la pyrolyse dont les étapes (déshydratation-décomposition) dépendent du métal considéré; les complexes alcalino-terreux ont tous achevé leur décomposition entre 700 et 780°C tandis que ceux de plomb se décomposent beaucoup plus bas (400-450°C).

TABLEAU I.

Analyse radiocristallographique de $Pr_2Zr_2O_7$ (Cu K_α).

h k l.	*d*(Å).	Intensité.	*h k l.*	*d*(Å	Intensité.
1 1 1	6,17	f	8 0 0	1,3349	M
2 2 2	3,076	TF	6 6 2	1,2243	F
4 0 0	2,661	F	8 4 0	1,1941	M
3 3 1	2,443	f	8 4 4	1,0899	M
5 1 1 / 3 3 3	2,055	f	6 6 6	1,0286	M
			8 8 0	0,9450	f
4 4 0	1,8857	F	10 6 2	0,9035	M
5 3 1	1,8132	f	8 8 4	0,8905	M
6 2 2	1,6084	F	12 4 0	0,8449	M
4 4 4	1,5390	M	10 6 6	0,8151	f
7 1 1 / 5 5 1	1,4961	f	12 4 4	0,8058	f

Les zirconates ainsi obtenus sont à grain très fin dans le cas des alcalino-terreux mais, par un chauffage ultérieur à 1000-1100°C, l'état cristallin s'améliore et l'indexation des radiogrammes à raies fines permet alors de retrouver très exactement celles de la structure perovskite bien connue. Le zirconate de plomb demeure amorphe (aux rayons X) jusque vers 475°C; porté à 525°C (18 h) et ramené à l'ambiante, il révèle sa structure quadratique; porté par contre à 700°C (18 h) et ramené à l'ambiante, il se présente sous forme orthorhombique pseudoquadratique à surstructure.

ZIRCONATES A STRUCTURE PYROCHLORE. — On sait que les lanthanides du groupe cérique, jusqu'au gadolinium inclus, peuvent former des zirconates du type pyrochlore dont la maille du réseau varie linéairement avec le rayon ionique de la terre rare [3]. Afin de montrer comment on peut obtenir cette série d'oxydes mixtes par pyrolyse de complexes, nous choisirons le cas du zirconate de praséodyme dont précisément la littérature ne fait pas état jusqu'à présent.

Selon une première variante [4], on prépare indépendamment du formiate de praséodyme $Pr(HCOO)_3$ et du formiate de zirconyle $ZrO(HCOO)_2\,n\,H_2O\,(1 < n < 2)$, puis on évapore la solution formique de ces deux sels en proportions équimoléculaires. On obtient ainsi des cristaux de formiate mixte dont la pyrolyse conduit à une phase $Pr_2Zr_2O_7$ d'abord mal organisée (à 700°C), mais qui révèle sa structure pyrochlore après un chauffage ultérieur à 1000-1100°C. Une seconde variante consiste à mélanger une solution ammoniacale de citrate de praséodyme $Pr(C_6H_5O_7)\,3{,}5\,H_2O$ (obtenu par précipitation) à la solution aqueuse de citrato-zirconate d'ammonium indiquée plus haut, en proportions équimoléculaires; les cristaux obtenus par évaporation sont constitués par un complexe mixte dont la pyrolyse, achevée à 700°C, conduit au zirconate $Pr_2Zr_2O_7$ révélant sa structure pyrochlore à partir de 1000°C.

Sont consignés dans le tableau I les résultats de l'analyse cristallographique du zirconate de praséodyme obtenu selon les procédés ci-dessus. L'ensemble des raies indiquées caractérise une structure pyrochlore absolument semblable à celles des zirconates des autres lanthanides légers [3]

et dont le domaine d'homogénéité semble être très étroit. La maille du réseau que nous avons pu déduire de ces résultats est égale à 10,688 Å intermédiaire entre celles des zirconates de néodyme (10,650) et de cérium (10,699); elle vérifie parfaitement la règle de variation linéaire avec le rayon ionique du lanthanide [3].

(*) Séance du 12 février 1968.

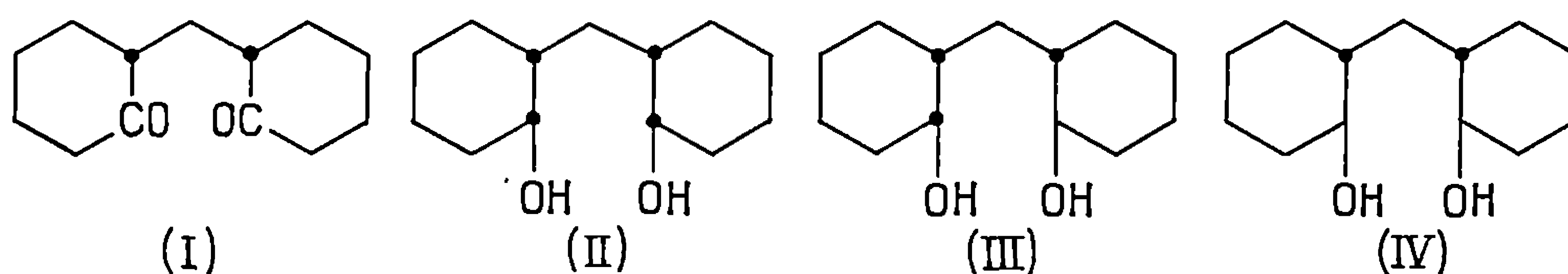
(1) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 83.
(2) J. Pâris et R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1138.
(3) M. Perez y Jorba, *Thèse Université*, Paris, 1962.
(4) G. Pâris, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1967.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre-, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du formaldéhyde sur la cyclohexanone. Réduction du dioxo-2.2′ dicyclohexylméthane méso.* Note (*) de MM. **Jean Mounet, Jean Huet** et **Jacques Dreux**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Différentes réductions du dioxo-2.2′ dicyclohexylméthane méso provenant de la condensation du formaldéhyde sur la cyclohexanone permettent d'atteindre les trois dihydroxy-2.2′ dicyclohexylméthanes de la série méso. Dans le cas de l'emploi de l'hydrure de lithium et d'aluminium, on observe également la formation du produit de réduction du cyclohexano-2.3 bicyclo-(3.3.1) nonanol-2 one-9 résultant d'une cétolisation interne de la dicétone méso.

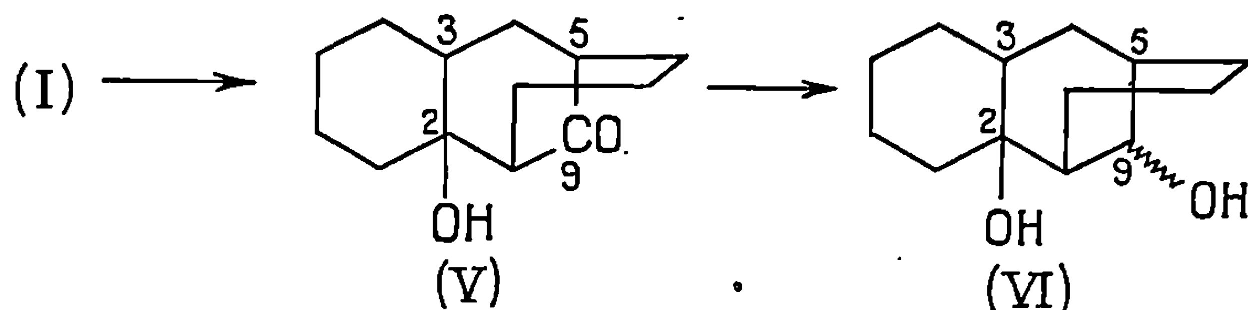
Nous avons étudié précédemment ([1]) les deux dioxo-2.2′ dicyclohexylméthanes thréo et méso ainsi que les glycols correspondants de la série thréo; nous complétons cette étude en exposant les résultats obtenus pour les glycols de la série méso. En se référant aux atomes d'hydrogène en 1.2.1′ et 2′, les glycols de la série méso présentent les configurations suivantes : *cis*-méso-*cis* (II), *cis*-méso-*trans* (III), *trans*-méso-*trans* (IV).



(I) (II) (III) (IV)

L'hydrogénation de la dicétone (I) en présence de nickel Raney et en milieu neutre conduit au glycol *cis*-méso-*cis* (II) prédominant et au glycol *cis*-méso-*trans* (III).

Par réduction avec l'hydrure de lithium et d'aluminium, on isole les glycols (III), (IV) et (VI). La présence de cyclohexano-2.3 bicyclo-(3.3.1) nonanediol-2.9 (VI) s'explique par la réduction du cétol (V) provenant de la cétolisation interne de la dicétone méso (I).



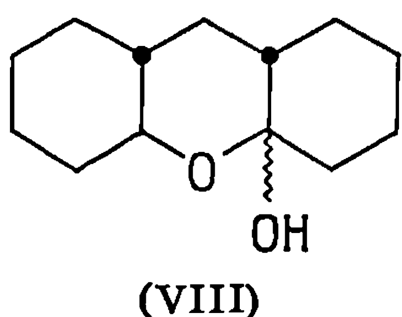
(V) (VI)

Parmi les différents stéréoisomères possibles, un seul cétol (V) et un seul glycol (VI) ont été isolés jusqu'ici, bien que les auteurs utilisent comme réactif un mélange des dioxo-2.2′ dicyclohexylméthanes méso et thréo ([2]).

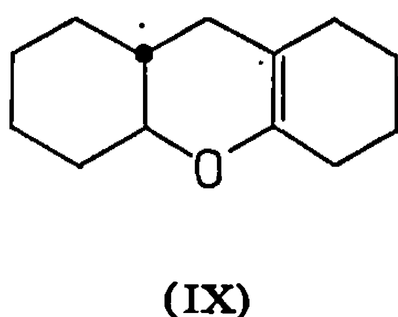
L'examen en spectroscopie infrarouge du glycol (VI) nous a permis de préciser la stéréochimie de ce composé. Les détails de cette étude seront publiés dans un prochain Mémoire.

Par réduction de la dicétone méso (I) par la méthode de Meerwein, nous avons obtenu le glycol *cis*-méso-*trans* (III) comme produit prédominant. Cette réduction donne également de faibles quantités de glycol *trans*-méso-*trans* (IV), de glycol *trans*-thréo-*trans* déjà décrit ([1]), et d'un hydroxy-4 *a* dodécahydroxanthène (VIII) (F 141°); on peut également mettre en évidence des traces de glycol *cis*-méso-*cis* (II) et de cyclohexano-2.3 bicyclo-(3.3.1) nonanediol-2.9 (VI).

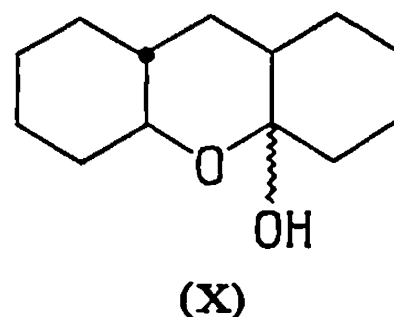
Si la réduction est suffisamment lente, on devrait obtenir le glycol *trans*-méso-*trans* (IV) en accord avec les résultats déjà observés pour la dicétone thréo ([1]). Cependant, en chauffant le mélange précédent en présence d'acétone et d'isopropylate d'aluminium, on constate que l'hydroxy-4 *a* dodécahydroxanthène (VIII) devient majoritaire; de plus, il apparaît dans le milieu réactionnel le décahydroxanthène *trans* (IX), et un hydroxy-4 *a* dodécahydroxanthène (X) (F 108°) décrit ([3]).



(VIII)



(IX)

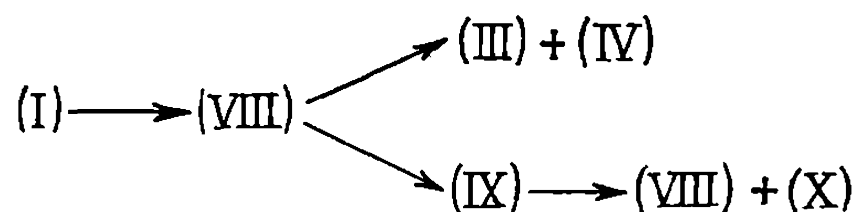


(X)

Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que la formation du glycol *trans*-méso-*trans* (IV), produit thermodynamique de la réduction, est gênée par la déshydratation du composé intermédiaire (VIII). D'autre part, dans les conditions de l'hydrolyse du mélange réactionnel, l'hydroxanthène (IX) conduit aux deux semi-acétals (VIII) et (X).

Par action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur le semi-acétal (VIII), on obtient un mélange de glycols *cis*-méso-*trans* (III) et *trans*-méso-*trans* (IV), ce qui permet d'établir la configuration des atomes de carbone 8 *a*, 9 *a* et 10 *a* du semi-acétal (VIII), la configuration du carbone 4 *a* sera précisée ultérieurement.

La réduction de Meerwein pourrait se développer de la façon suivante :



La stéréochimie des glycols (II), (III) et (IV) a été déterminée par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire suivant

la méthode déjà utilisée (1). Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Glycol.	F (°C).	ν(C—O) (cm⁻¹).	OH.	Configuration.
(II)........	115	974	*a*	*cis*-méso-*cis*
(III).......	129	981 1037	*a* *e*	*cis*-méso-*trans*
(IV).......	78	1035	*e*	*trans*-méso-*trans*

Pour l'étude R. M. N., nous appelons H_α le proton de l'hydroxyle, H_β le proton porté par le carbone fonctionnel. (Les mesures sont effectuées dans le D. M. S. O. deutérié.)

TABLEAU II.

Glycol.	$\delta H_\alpha (10^{-6})$.	$J(H_\alpha, H_\beta)$ (Hz).	$\delta H_\beta (10^{-6})$.	H_β.	Configuration.
(II)........	4,05	4	3,67	*e*	*cis*-méso-*cis*
(III).......	4,35 4	5 4	3,70 2,95	*e* *a*	*cis*-méso-*trans*
(IV).......	4,49	5	3,10	*a*	*trans*-méso-*trans*

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) A. PALSKY, J. HUET et J. DREUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4277.

(2) P. MUNK et J. PLESEK, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 771; *Chem. Abstr.*, 51, 1961, p. 11261 *e*. — S. JULIA et D. VARECH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1127. — M. TILICHENKO, *Uch. Zap. Saratovsk. Gos Univ.*, 75, 1962, p. 60; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 419 *b*. — N. BARBULESCU, M. LECA MINECUTA et GR. STANESCU, *Rev. Chim.* (Bucarest), 16, 1965, p. 76; *Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 4182 *f*.

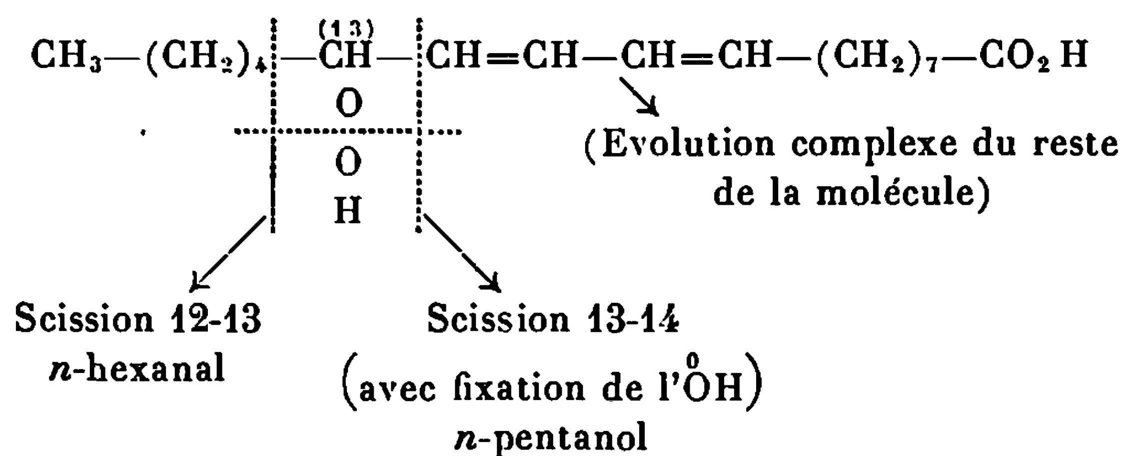
(3) A. PALSKY, J. HUET et J. DREUX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 888.

(*École Supérieure de Chimie industrielle, Laboratoire de Synthèse organique, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'origine des formiates et autres esters volatils décelés dans les corps gras autoxydés.* Note (*) de MM. **Maurice Loury** et **André Prévot**, présentée par M. Georges Champetier.

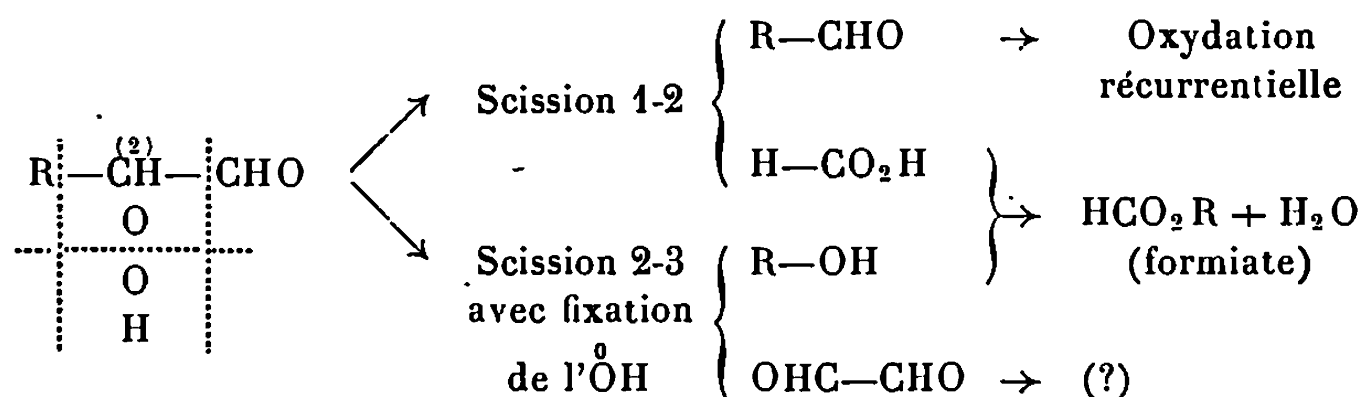
Quelques auteurs et nous-mêmes avons mis en évidence par l'analyse chromatographique en phase gazeuse des produits volatils formés au cours de l'autoxydation des corps gras et plus particulièrement de l'acide linoléique, une série homologue d'esters de l'acide formique : formiates de *n*-amyle (1), *n*-butyle (2), *n*-propyle (2), éthyle (3) et méthyle (1). Tous ces produits sont fortement odorants et participent à l'altération du goût et de la saveur des corps gras autoxydés, mais leur origine n'a pas encore à notre connaissance, reçu d'explication. L'acide formique étant un constituant normal des produits d'altération des corps gras par autoxydation, il reste à déterminer l'origine des alcools inférieurs qui l'estérifient.

Nos analyses ont montré que le formiate de *n*-amyle était largement prédominant dans la série des esters formiques identifiés et ce résultat peut s'expliquer par le fait que le *n*-pentanol peut prendre naissance directement par scission homolytique des hydroperoxydes de Farmer formés dans les tout premiers stades de l'autoxydation. Nous nous bornerons ici à donner le schéma de cette formation à partir du 13-hydroperoxyde de l'acide linoléique (le 9-hydroperoxyde ayant une évolution plus complexe et le 11-hydroperoxyde ayant une faible probabilité d'existence en raison du phénomène de résonance qui détermine la conjugaison des doubles liaisons).



Cette double scission de la chaîne aboutit donc à la formation, d'une part de *n*-pentanol et, d'autre part, de *n*-hexanal dont une fraction va subir la réaction de peroxydation et de scission par récurrence en donnant de l'acide formique et les aldéhydes homologues inférieurs (suivant un mécanisme déjà publié par l'un de nous) (4).

La présence d'alcools inférieurs peut s'expliquer par une autre scission des α-hydroperoxydes d'aldéhydes supposés formés dans ce mécanisme dont l'ensemble peut être représenté par le schéma suivant :



avec $R = CH_3—(CH_2)_n—$ et $n = 3, 2, 1$.

Il est essentiel de remarquer que la formation de ces esters en milieu huileux dans des conditions et à partir de très faibles concentrations est vraisemblablement facilitée par l'apparition de leurs constituants sous forme de radicaux libres et par la tendance thermodynamique à la formation de l'eau. Quoi qu'il en soit, nous croyons avoir mis en lumière un mécanisme de formation des esters de l'acide formique qui pourrait être généralisé à tous les acides qui proviennent de l'oxydation des aldéhydes formés au cours de l'autoxydation : acides acétique, propionique, butyrique, pentanoïque, caproïque, heptanoïque, caprylique, nonanoïque et caprique qui sont particulièrement odorants et dont un certain nombre d'esters ont été effectivement décelés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse ([1]).

Ainsi apparaît une fois de plus la complexité des réactions résultant de l'autoxydation des chaînes grasses insaturées dont nous poursuivons l'étude.

Travail subventionné par l'U. S. Department of Agriculture (Washington DC).
(*) Séance du 12 février 1968.

([1]) R. J. HORVAT et coll. *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, 42, 1965, p. 1112.
([2]) Résultats non publiés.
([3]) S. S. CHANG, *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, 38, 1961, p. 669.
([4]) M. LOURY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2870; 258, 1964, p. 238.

(*Institut des Corps gras,*
5, boulevard Latour-Maubourg, Paris, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la formation des organométalliques solvatés.* Note (*) de MM. **Stanislas Czernecki, Constantin Georgoulis, Bernard Gross** et **Charles Prévost**, présentée par M. Henri Normant.

De nouvelles expériences sur la composition des carbures de duplication qui accompagnent la formation des organomagnésiens crotyliques conduisent à préciser l'intervention de certains intermédiaires et à établir un classement des solvants et réactifs permettant la définition des conditions optimales pour la formation d'organométalliques.

Dans un solvant nucléophile : éther (Et_2O), tétrahydrofuranne (THF), hexaméthylphosphotriamide (HMPT), divers métaux engendrent avec des dérivés monohalogénés RX des organométalliques solvatés (métallation). Mais, si le radical R est mésomère ([1]), la structure de l'organométallique, révélée par une étude infrarouge, est indépendante de celui des métamères RX mis en œuvre. L'interprétation la plus simple était l'intervention du carbanion mésomère R^- ([2]). Celle des réactions accessoires (duplication, éventuellement dismutation du radical R) trouvait une explication plausible, soit dans l'action de R^- sur l'excès d'halogénure (duplication compétitive), soit dans l'action du dérivé métallique sur cet halogénure en excès (duplication consécutive). Nous avions constaté grossièrement que les deux duplications ne conduisent pas à un même mélange de dimères : en effet, si l'halogènure est $CH_3—CH=CH—CH_2Br$, on doit prévoir sept dicrotyles dont trois racémiques, compte tenu de l'isomérie *cis-trans* et de la diastéréoisomérie. Or, dans l'hypothèse ci-dessus, la duplication compétitive résulterait d'une attaque S_N2 du carbanion sur l'halogénure; mais nous avions montré aussi que l'action de l'un quelconque des deux métamères primaire et secondaire du chlorure de crotyle sur un magnésien saturé RMgX, engendre le même mélange d'hydrocarbures ([3]), ce qui ferait pressentir un processus S_N1.

Ces hypothèses, déjà contestées ([4]), doivent être réexaminées à la lumière de travaux récents.

D'une part, si, dans l'éther, le zinc ne donne lieu, avec le bromure de crotyle, qu'à duplication, dans le THF, la métallation est quasi quantitative; or, dans les deux cas, le carbanion se trouverait en présence d'un excès d'halogénure.

L'étude des carbures de duplication qui ont pu, tous sept, être identifiés et dosés avec précision par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie infrarouge, nous a menés à de tout autres conclusions.

Dans la condensation entre magnésien crotylique exempt de carbures et chacun des trois métamères du chlorure de crotyle, on arrive à trois mélanges de carbures fort différents et, en grande majorité, la nature secondaire, primaire-*cis*, primaire-*trans* du chlorure mis en œuvre, se retrouve dans les carbures formés, ce qui est un indice de processus S_N2.

La divergence des résultats ne doit pas trop surprendre. La réaction entre un organométallique solvaté et un halogénure réactif n'est, généralement, ni un processus SN_1 pur, ni un processus SN_2 pur. C'est un mésomécanisme dont le bilan dépend, largement, de l'importance relative de la contribution électrophile du métal et de la contribution nucléophile du radical organique qui l'accompagne. Or, cette dernière devient prépondérante dans le cas où la liaison carbone-métal est plus proche d'une électrovalence comme dans le magnésien allylique.

Nous avons alors étudié la composition du mélange de dicrotyles résultant de la duplication compétitive; c'est la limite vers laquelle on tend en évitant la duplication consécutive en n'introduisant l'halogénure que très progressivement et qu'on atteint en opérant en présence d'acétone (réaction de Saytzeff).

Ce mélange est à peu près identique à celui des dicrotyles se formant dans la photolyse du dicrotylmercure, dans l'électrolyse du magnésien crotylique, dans sa condensation avec le bromure de crotyle en présence de chlorure de cobalt, et, accessoirement, dans son auto-oxydation.

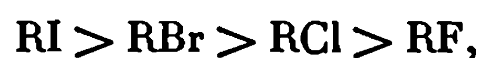
Ces divers résultats ne semblent laisser aucun doute sur la nature radicalaire de la duplication compétitive.

Ils s'inscrivent en faux contre l'hypothèse du carbanion car ce carbanion aurait dû conduire à des compositions très voisines pour les mélanges de carbures de duplication compétitive et de duplication consécutive.

Nous sommes donc amenés à une tout autre interprétation de l'action d'un métal sur un dérivé halogéné. L'alternative ne serait pas entre deux évolutions d'un carbanion originel, mais entre deux évolutions d'un radical, l'une vers la duplication (ou dismutation), l'autre vers la métallation. Quant à savoir si l'identité des organométalliques dérivant d'halogénures métamères résulte alors d'une mise en équilibre postérieure à leur formation ou de l'intervention d'un intermédiaire commun de type radicalaire, c'est l'objet de recherches en cours [5].

On peut alors examiner les origines des deux transferts électroniques possibles entre le métal et l'halogénure, postulant que la richesse en électrons des divers constituants du milieu favorise la métallation puisqu'elle est, électroniquement, la plus exigeante. Cette richesse en électrons dépend de la polarisabilité de l'halogène, de l'électropositivité du métal, de la nucléophilie du solvant, des effets donneurs, inducteur ou mésomère des substituants du radical R. Mais elle favorise également la duplication consécutive.

On peut établir quatre classements :


$$RI > RBr > RCl > RF,$$

$$Mg > Al > Zn,$$

$$HMPT > THF > Et_2O,$$

$$R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-} > C_nH_{2n+1} > \Phi{-} > R{-}CH{=}CH{-}.$$

Ces classements ne permettent pas de prévisions absolues, mais le remplacement d'un réactif (ou d'un solvant) par un autre, situé plus à droite dans l'un d'entre eux, fait évoluer la réaction dans le sens : duplication consécutive intégrale → métallation + duplication consécutive → métallation + duplication consécutive + duplication radicalaire → métallation + duplication radicalaire → duplication radicalaire ou dismutation → non-réaction.

Les détails expérimentaux sont publiés dans d'autres périodiques.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) Allylique ou propargyle-allénylique.

(2) CH. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(3) M. ANDRAC, *Ann. chim.*, 13e série, 9, 1964.

(4) M. ANTEUNIS et J. VAN SCHOOTE, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 72, 1963, p. 787.

(5) PH. COUTROT, Recherches inédites.

(*Laboratoire de Chimie organique* 1, *Sorbonne*,
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formation des composés d'addition du tributylgallium avec les trialcoyl-amines : étude magnétooptique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent**, **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie et **Raymond Haran**.

La méthode des variations continues appliquée aux mesures de pouvoir rotatoire magnétique permet de constater que le tributylgallium ne forme avec les amines tertiaires qu'un seul composé d'addition : le composé équimoléculaire, $R_3\overset{+}{N}—\overset{-}{Ga}(C_4H_9)_3$. Ce composé se caractérise, comme les composés similaires du bore et de l'aluminium, par une rotation magnétique anormalement faible due à la formation de la liaison donneur-accepteur $\overset{+}{N}a—\overset{-}{G}a$.

C'est dans un double but que nous avons entrepris l'étude des systèmes formés par les trialcoylgallium avec les amines tertiaires :

— d'une part, rechercher si, comme pour le bore, les capacités d'accepteur du gallium sont limitées dans les composés trialcoyliques aux termes les plus légers (méthyliques et éthyliques). Un examen de la littérature [(1) à (8)] montre en effet que seuls les composés de $(CH_3)_3Ga$ et $(C_2H_5)_3Ga$ avec les méthylamines $(CH_3)_nNH_{3-n}$ sont actuellement connus;

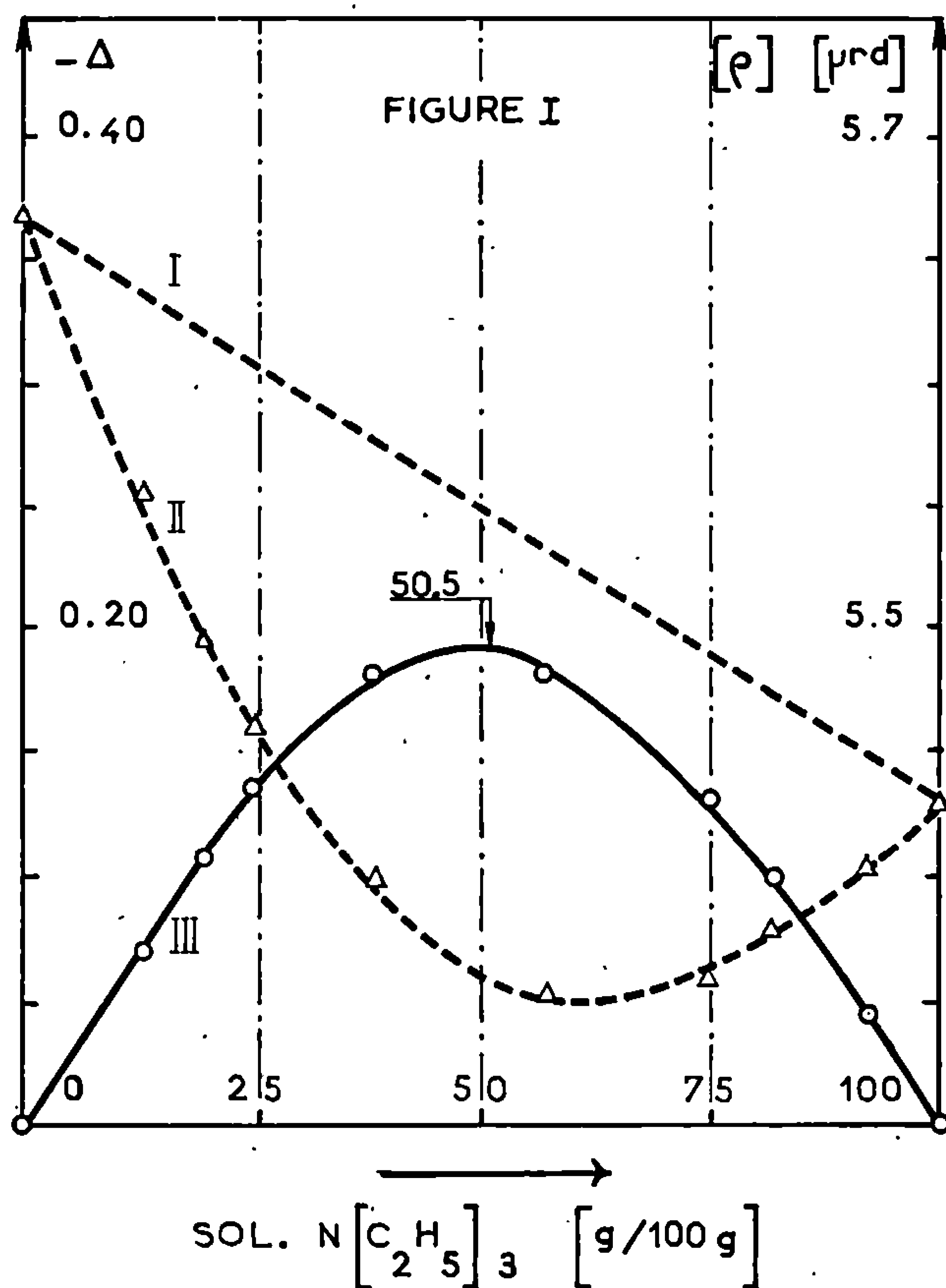
— d'autre part, préciser éventuellement le comportement magnétooptique de la liaison $\overset{+}{N}—\overset{-}{Ga}$ afin de compléter les travaux effectués à propos d'autres liaisons donneur-accepteur et spécialement des liaisons $\overset{+}{N}—\overset{-}{B}$ (9) et $\overset{+}{N}—\overset{-}{Al}$ (10).

Cette étude a été réalisée par application de la méthode des variations continues (11) aux mesures d'effet Faraday (12). Les résultats obtenus pour le système $(C_4H_9)_3Ga$ et $(C_2H_5)_3N$ sont représentés graphiquement dans les figures 1 et 2.

Nous avons envisagé des mélanges formés successivement à partir de solutions équimoléculaires des deux constituants dans le cyclohexane et de solutions non équimoléculaires. Dans tous les cas, les mélanges obtenus présentent, en ce qui concerne leur *volume* et leur *rotation magnétique*, des valeurs *inférieures* à celles qu'on peut calculer en supposant que les mélanges obéissent, à ce point de vue, à une loi d'additivité. L'existence de ces dépréciations permet de tirer d'ores et déjà deux conclusions :

— une réaction se produit effectivement entre le trialcoylgallium et l'amine;

— la loi d'additivité représentant le comportement de mélanges idéaux, qui nous est nécessaire comme terme de référence ([11]), doit être exprimée, dans ce cas particulier, en masses partielles. C'est pour cette raison que nous envisageons des rotations spécifiques ([ρ] μ rd) et que nous exprimons les compositions en grammes de solution par 100 g de mélange et, pour définir les solutions de départ, les concentrations en moles par gramme.



Le principe de la méthode apparaît clairement sur la figure 1 qui se rapporte à des mélanges effectués à partir de solutions renfermant chacune $4{,}15 . 10^{-3}$ moles de réactif $[(C_2H_5)_3N$ ou $(C_4H_9)_3Ga]$ par gramme. Tandis que la courbe I représente les rotations spécifiques que devraient présenter les mélanges s'ils obéissaient à la loi d'additivité, la courbe II rend compte des valeurs réellement observées et la courbe III traduit les différences $|\Delta|$ entre ces deux séries de valeurs (calculées et observées). Cet écart $|\Delta|$ est maximal pour un mélange renfermant 50,5 g de la solution d'amine, c'est-à-dire très voisin du mélange théorique (50,0 g de solution).

Un résultat comparable est obtenu dans le cas où les solutions utilisées renferment chacune $3,65.10^{-3}$ moles/g de l'un des réactifs (*cf.* courbe III, *fig.* 2).

Bien plus, pour des mélanges réalisés à partir de solutions non équimoléculaires (*fig.* 2 et tableau I) on observe encore une composition maximale toujours voisine de la composition théorique. Il semblerait donc légitime de dire que le composé équimoléculaire est le seul à se former

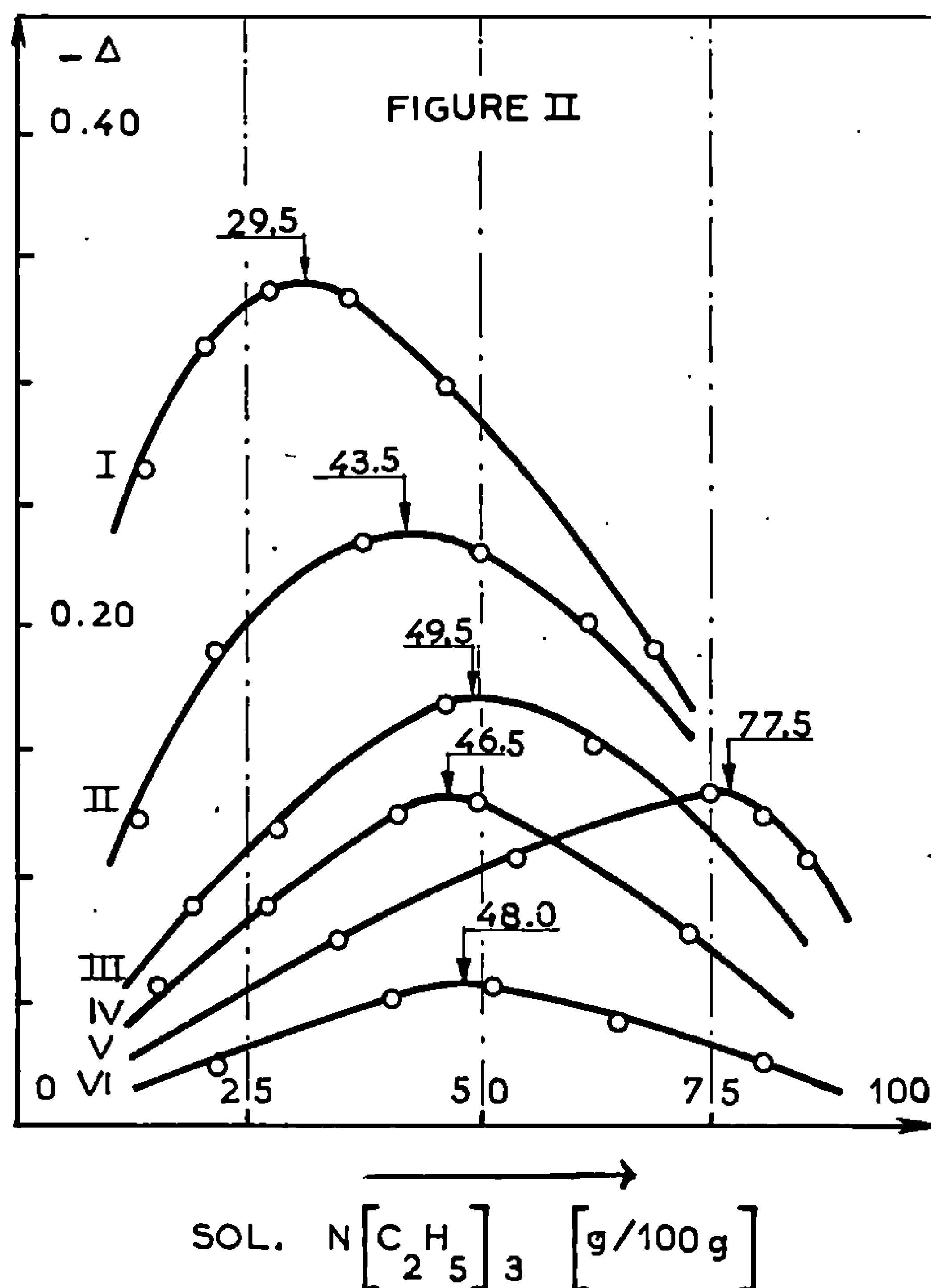


TABLEAU I.

Courbe (*fig.* 2), n°		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Solution A : $(C_4H_9)_3Ga$, *c* (*)		4,15	4,15	3,65	2,25	4,15	1,21
» B : $(C_2H_5)_3N$, *c* (*)		9,88	5,34	3,65	2,63	1,18	1,30
Composition	Maximum théorique	$29,5_7$	$43,8_2$	$50,0_0$	$46,1_1$	$77,8_6$	$48,2_1$
(% de solution B)	» expérimental	29,5	43,5	49,5	46,5	77,5	48,0

(*) *c* : concentrations exprimées en 10^{-3} moles/g.

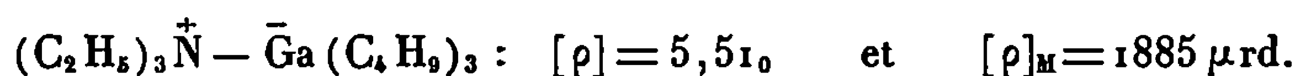
et qu'il ne présente qu'une dissociation faible sinon nulle. Il faut cependant noter que :

— d'une part, la forme des courbes d'écart n'est pas favorable à une détermination précise de la position des maximums;

— d'autre part, la gamme relativement étroite de concentrations dans laquelle nous sommes obligés d'opérer ne permet pas d'envisager des mélanges présentant un très gros excès de l'un des constituants, mélanges pour lesquels on pourrait éventuellement observer un déplacement plus significatif du maximum.

Dans ces conditions [11] on peut toujours affirmer que le composé équimoléculaire est bien le seul à se former mais il est plus difficile de dire si sa formation intervient au terme d'une réaction absolument complète.

Si l'on admet cependant que les mélanges renfermant un même nombre de moles de chacun des réactifs sont pratiquement des solutions pures du composé d'addition dans le solvant utilisé, il est possible de déduire la rotation magnétique de ce composé de celle de ces solutions. On obtient ainsi pour :



$$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{Ga}(C_4H_9)_3 : \quad [\rho]=5{,}51_0 \quad \text{et} \quad [\rho]_M=1885\,\mu\text{rd}.$$

Ces valeurs sont d'ailleurs en excellent accord avec celles que nous avons déterminées au cours d'une expérience complémentaire dans laquelle nous avons étudié un échantillon résultant directement [5] de la mise en présence des réactifs eux-mêmes en quantités équimoléculaires :

$$[\rho]=5{,}49_5 \quad \text{et} \quad [\rho]_M=1880\,\mu\text{rd}.$$

L'étude des systèmes $(C_4H_9)_3Ga$, $(C_4H_9)_3N$ et $(C_4H_9)_3Ga$, $(CH_3)_3N$ conduit à des résultats en tous points analogues aux précédents. Nous les avons rassemblés dans le tableau II où, à côté des valeurs expérimentales (*a*) de la rotation moléculaire, nous avons indiqué, suivant notre habitude [9], les valeurs (*b*) calculées par addition des modules imputables aux deux constituants isolés.

TABLEAU II.

Composé.	$[\rho]_M$ (μ rd) expérimental (*a*).	calculé (*b*).	$\Delta[\rho]_M$ (*a*)-(*b*).
$(CH_3)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{Ga}(C_4H_9)_3$	1 643	1 777	—134
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{Ga}(C_4H_9)_3$	1 885	2 013	—129
$(C_4H_9)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{Ga}(C_4H_9)_3$	2 438	2 569	—131

L'examen de ce tableau montre que la formation d'un composé d'addition $R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{Ga}R_3$ s'accompagne d'une dépréciation de pouvoir rotatoire magnétique pratiquement constante et égale à $-131\ (\pm 3)\ \mu$rd. En ce

sens, on peut dire que l'édification de la liaison $\overset{+}{N}-\overset{-}{Ga}$ se traduit de manière analogue à celle des liaisons $\overset{+}{N}-\overset{-}{B}$ ([9]) et $\overset{+}{N}-\overset{-}{Al}$ ([10]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les trialcoylgallium utilisés ont été préparés suivant la méthode déjà décrite ([13]) et purifiés par distillation fractionnée. Les amines teriaires ont été purifiées par distillation sur potasse; enfin la préparation des différentes solutions a été faite dans une boîte à gants.

Les mesures de pouvoir rotatoire magnétique ont d'autre part été effectuées dans les conditions habituelles au laboratoire ([9]) (chute de potentiel magnétique : 10^5 Gs.cm; $\lambda = 0,578\ \mu$; $t = 20°C$).

Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 19 février 1968.

([1]) L. M. DENNIS et W. PATNODE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 182.

([2]) C. A. KRAUS et F. E. TOONDER, *Proc. Nat. Acad. Se.*, 19, 1933, p. 292.

([3]) E. WIBERG, TH. JOHANNSEN et O. STECHER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 251, 1943, p. 114.

([4]) G. E. COATES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2003.

([5]) L. G. STEVENS, B. PARK et J. P. OLIVER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 97.

([6]) D. MOY, J. P. OLIVER et M. T. EMERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 371.

([7]) A. LEIB, M. T. EMERSON et J. P. OLIVER, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1825.

([8]) J. B. DE ROSS et J. P. OLIVER, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1741.

([9]) J. P. LAURENT, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 677.

([10]) PH. DE LOTH, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1967.

([11]) P. JOB, *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 114.

([12]) F. GALLAIS, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 212 et 249.

([13]) R. HARAN et J. P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3454.

(Département de Chimie inorganique,
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure directe de l'épaisseur de la couche bloquée adhérente aux surfaces dans les liquides visqueux.* Note (*) de M. **André Marcelin**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans mes précédentes expériences, l'émergence du cône du microviscosimètre, comparativement à son niveau d'enfoncement dans la bague, à sec, était réglée mécaniquement; on mesurait le coefficient de viscosité apparente correspondant à chaque niveau d'émergence et l'on traçait la courbe $\eta = f(E)$, E désignant les épaisseurs du film qui correspondent à ces niveaux.

Dans une nouvelle série d'expériences, le calibre conique est utilisé différemment; le cône est suspendu par un fil sans torsion, mais on l'empêche de tourner; son poids étant équilibré par une tare T, il s'enfonce librement sous l'action d'une surcharge P, et s'immobilise à un niveau qui est fonction de cette surcharge. p désignant la pression par centimètre carré de film résultant de l'application de la surcharge P on trace la courbe $E = f(p)$. La couche bloquée joue un rôle prépondérant dans la lubrification.

J'ai repris, en le perfectionnant et en l'incorporant dans le bâti du *microviscosimètre*, le dispositif que j'avais décrit en 1943 [2] (*fig.* 1).

Le poids du cône, de la pince de fixation et d'une nacelle destinée à recevoir la surcharge P est exactement équilibré par une tare T. Le cône est suspendu par un fil sans torsion. Un galet latéral G s'appuyant sur un barreau vertical empêche le cône de tourner en même temps que la bague, tout en lui laissant la liberté de se déplacer dans le sens vertical.

On détermine d'abord le niveau du cône enfoncé à fond dans la bague, à sec; puis ayant fait émerger le cône de 20 mm en dessus de ce niveau, on imprègne l'interface d'huile à refus, et on laisse le cône s'enfoncer sous l'action de la surcharge P, la bague tournant très lentement, le cône s'immobilise avant de s'être totalement enfoncé; on mesure alors l'émergence h du cône par rapport à son niveau à sec. La pression p que supporte la couche d'huile est donnée par la relation

$$p = \frac{1}{2\pi R\, dR} \quad (\mathrm{P/cm^2}),$$

R désignant le rayon moyen du cône, et dR la variation de ce rayon pour une dénivellation égale à la hauteur H de la bague soit, en fonction des dimensions du calibre utilisé

$$p = 16\mathrm{P},$$

l'épaisseur de la couche d'huile est donnée par la relation

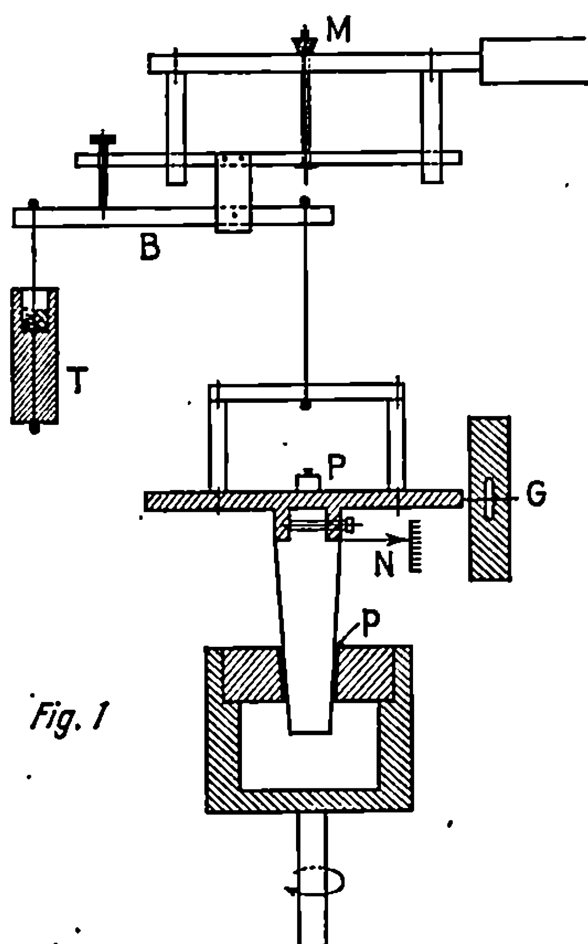
$$E = \frac{h\, dR}{H}.$$

La courbe $E = f(p)$ (*fig.* 2) suggère les observations suivantes :

Sous une pression de 80 g/cm² le cône s'immobilise à un niveau qui correspond à $E = 12\ \mu$. Le blocage superficiel des molécules est donc

déjà perceptible à une profondeur supérieure à 6 μ à compter de chacune des surfaces; mais ce blocage manque de rigidité puisque E tombe rapidement jusqu'à 4 μ pour $p = 320$ g/cm². Bien que la courbe ne présente aucune discontinuité, je choisis l'épaisseur 4 μ comme point de repère C parce qu'elle correspond à l'épaisseur « efficace » de la couche bloquée dans le tracé des courbes de viscosité.

En dessous de C la courbe s'infléchit de plus en plus jusqu'à $e = 0,4$ μ pour $p = 1600$ g/cm².



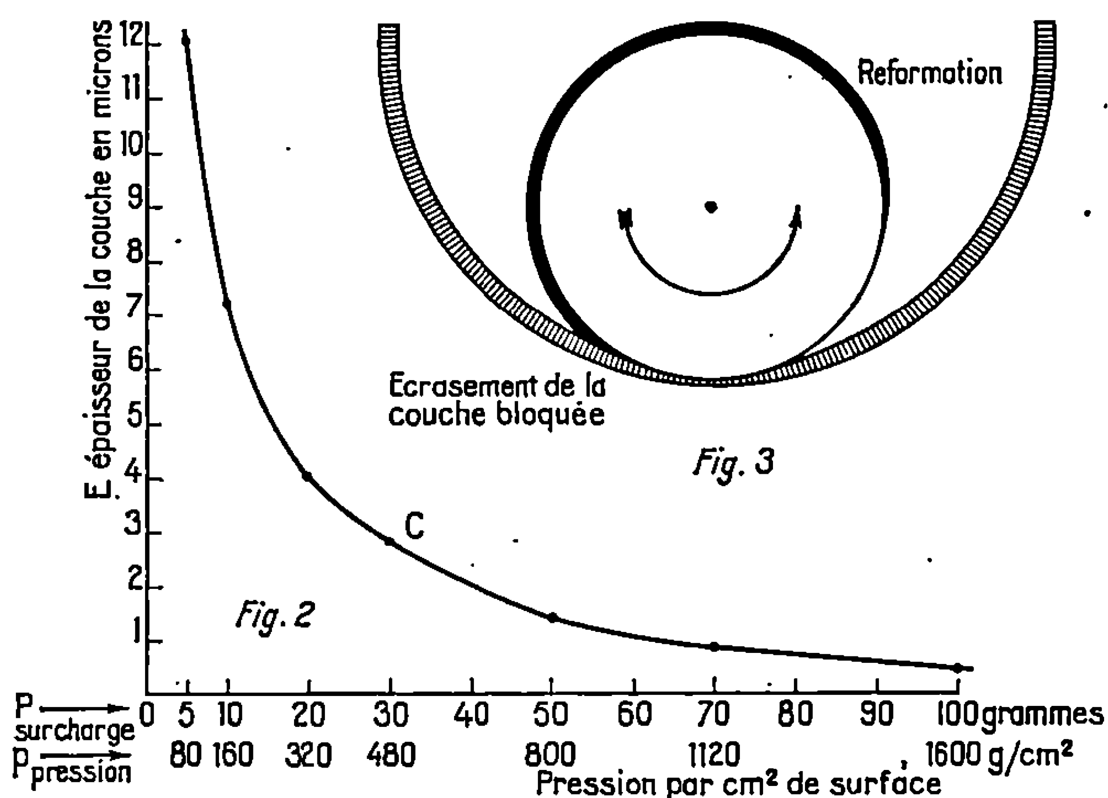


Fig. 2. — Épaisseur de la couche liquide intercalaire exprimée en microns en fonction de la pression (g/cm²).
Huile minérale pure, coefficient de viscosité : 92 cP à 21°.

Il a été constaté :

1° que la courbe reste inchangée lorsque la vitesse de rotation de la bague passe de 3,75 à 8,9 cm/s; la rotation lente de la bague assure l'autocentrage, en même temps qu'elle évite la localisation des perturbations que pourraient provoquer les irrégularités de surface.

2° que la courbe obtenue reste semblable à elle-même, que les mesures aient lieu immédiatement après imprégnation du calibre ou longtemps après; on peut en conclure que la formation de la couche bloquée est à peu près instantanée; on verra plus loin qu'il est fait état de cette observation pour expliquer le rôle joué par la couche bloquée dans la lubrification.

3° que la couche bloquée n'est pas élastique, mais plastique; si en effet, après avoir laissé le cône s'enfoncer sous l'action d'une charge P on enlève cette charge, le cône ne remonte pas; il remonterait si la couche

bloquée était élastique. Cependant, en utilisant un cône d'angle extrêmement faible, j'avais autrefois constaté que le cône remontait lorsqu'on enlevait la charge; cette remontée n'était alors que la conséquence de l'élasticité du cône et de la bague en acier. Bref, *la couche bloquée se comporte comme une cale plastique qui s'écrase lorsqu'on la presse, mais se reforme immédiatement dans l'espace disponible.*

Le rôle joué par la couche bloquée dans un mécanisme lubrifié : engrenages, paliers, butées, etc. est double :

D'une part elle réduit le coefficient de viscosité apparent là où les pièces frottantes sont sur le point d'entrer en contact (réduction de 50 % dans une couche de 2 μ d'épaisseur).

D'autre part, les couches bloquées, comme des coussins amortisseurs, en raison de leur plasticité, éloignent le risque de contact et même le suppriment; prenons l'exemple du palier (*fig.* 3) la couche bloquée adhérente à l'arbre, tourne avec celui-ci; elle s'insinue entre l'arbre et le palier prêts d'entrer en contact et, en même temps qu'elle s'écrase, s'oppose à ce contact; elle se reforme tandis que l'arbre achève sa révolution.

La sécurité du fonctionnement impose la double condition : que la couche bloquée ne s'écrase pas complètement jusqu'à permettre le contact de l'arbre et du palier, ce qui sous-entend ou bien que la charge ne soit pas excessive, ou bien que la vitesse ne soit pas trop lente et que la couche bloquée puisse se reformer tandis que l'arbre achève sa révolution. L'hydrodynamique et la couche bloquée, de ce point de vue, agissant dans le même sens, conjuguent leurs effets [3].

(*) Séance du 12 février 1968.

[1] La présente Note fait suite à mes Notes précédentes : *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3037 et 3593 et 265, série C, 1967, p. 1356.

[2] *J. Chim. phys.*, 40, 1943, p. 40.

[3] Les frictiogrammes avaient montré que, sous une charge légère, la couche bloquée, dans un palier, persiste jusqu'à l'arrêt.

(*Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Centres colorés dans* CuCl. Note (*) de MM. **Claude Schwab**, **Alfred Goltzène** et **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Lecomte.

On présente quelques résultats préliminaires sur le spectre d'absorption de CuCl entre 0,4 et 3 μ. Certains cristaux colorés présentent deux bandes d'absorption à 0,95 et 1,13 μ. Ces bandes sont attribuées à des défauts ponctuels.

Introduction. — Le spectre de CuCl présente un domaine de faible absorption, qui s'étend entre les bords dus aux transitions électroniques à 0,4 μ et les spectres dus aux vibrations du réseau, vers 20 μ [(1) à (4)]. Certains auteurs (1) ont signalé l'existence de cristaux de CuCl colorés. Nous nous sommes proposé d'étudier l'absorption de CuCl dans la région du proche infrarouge et dans le domaine du visible.

1. Résultats expérimentaux. — *a*. Dans tous nos échantillons de CuCl, on observe une bande I à 0,950 μ. Cette bande est asymétrique et très peu intense dans les échantillons de bonne qualité (teneur en impuretés globale inférieure à 10^{-4}).

Dans une étude préliminaire, nous avons pris un échantillon de CuCl présentant déjà une telle bande d'absorption I (*fig.* 1 *a*).

Après une brève exposition à la lumière d'un arc au mercure « HBO 200 W. Osram » (quelques minutes à température ambiante), le spectre présentait un renforcement de la bande I (*fig.* 1 *b*). Pendant cette irradiation, l'échantillon restait vraisemblablement à température ambiante, n'ayant pas eu le temps de chauffer. Nous n'avons pas pu mesurer cette température.

Après une exposition prolongée de 2 et 20 h (*fig.* 1 *c* et 1 *d*), l'échantillon pâlit. La température de l'échantillon s'élève certainement pendant cette exposition. Ceci peut être à l'origine du pâlissement partiel de la bande I, qui revient à l'intensité initiale (*fig.* 1 *a*), et du relèvement du fond continu.

On remarquera, sur la figure 1, l'existence de deux paliers, de part et d'autre de la bande I, situés à 0,6 et 1,7 μ environ.

b. Sous l'action d'une faible pression d'air, CuCl chauffé à 400°C prend une coloration bleue, d'autant plus intense que cette action est prolongée.

Nous avons donné les spectres d'absorption (*fig.* 2 *a* et 2 *b*) de deux lames de CuCl taillées dans un barreau bleu : la figure 2 *a* correspondant à la lame la plus teintée. On observe la bande I, à laquelle est superposée une bande d'absorption II, large, située à 1,13 μ. La bande II semble avoir une queue d'absorption très intense vers les grandes énergies. En effet, le coefficient d'absorption vers 0,5-0,8 μ est beaucoup plus élevé pour l'échantillon correspondant à la figure 2 *a* que pour celui correspondant à la figure 2 *b*.

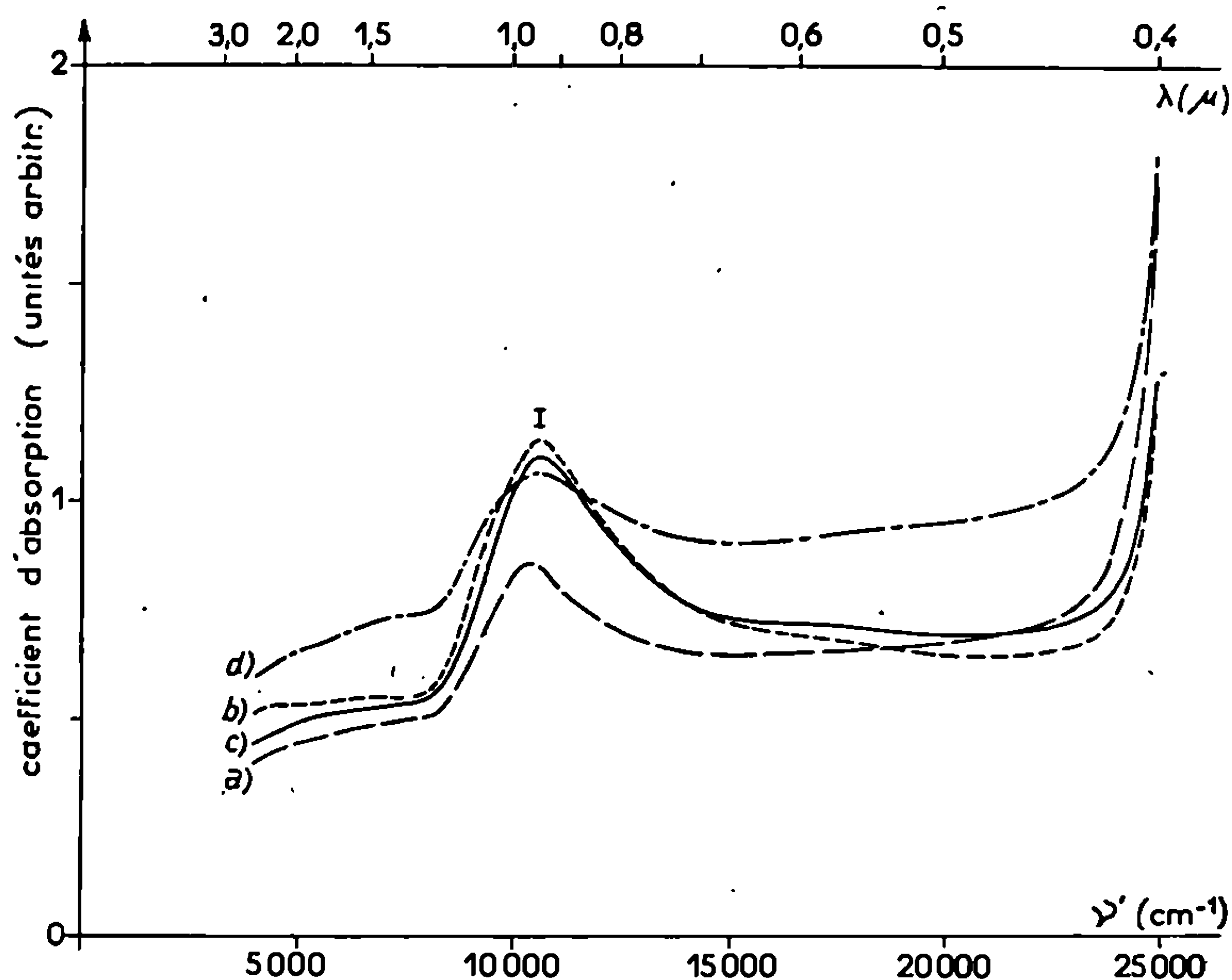


Fig. 1. — Spectre d'absorption d'un polycristal de CuCl bleu, à température ambiante.

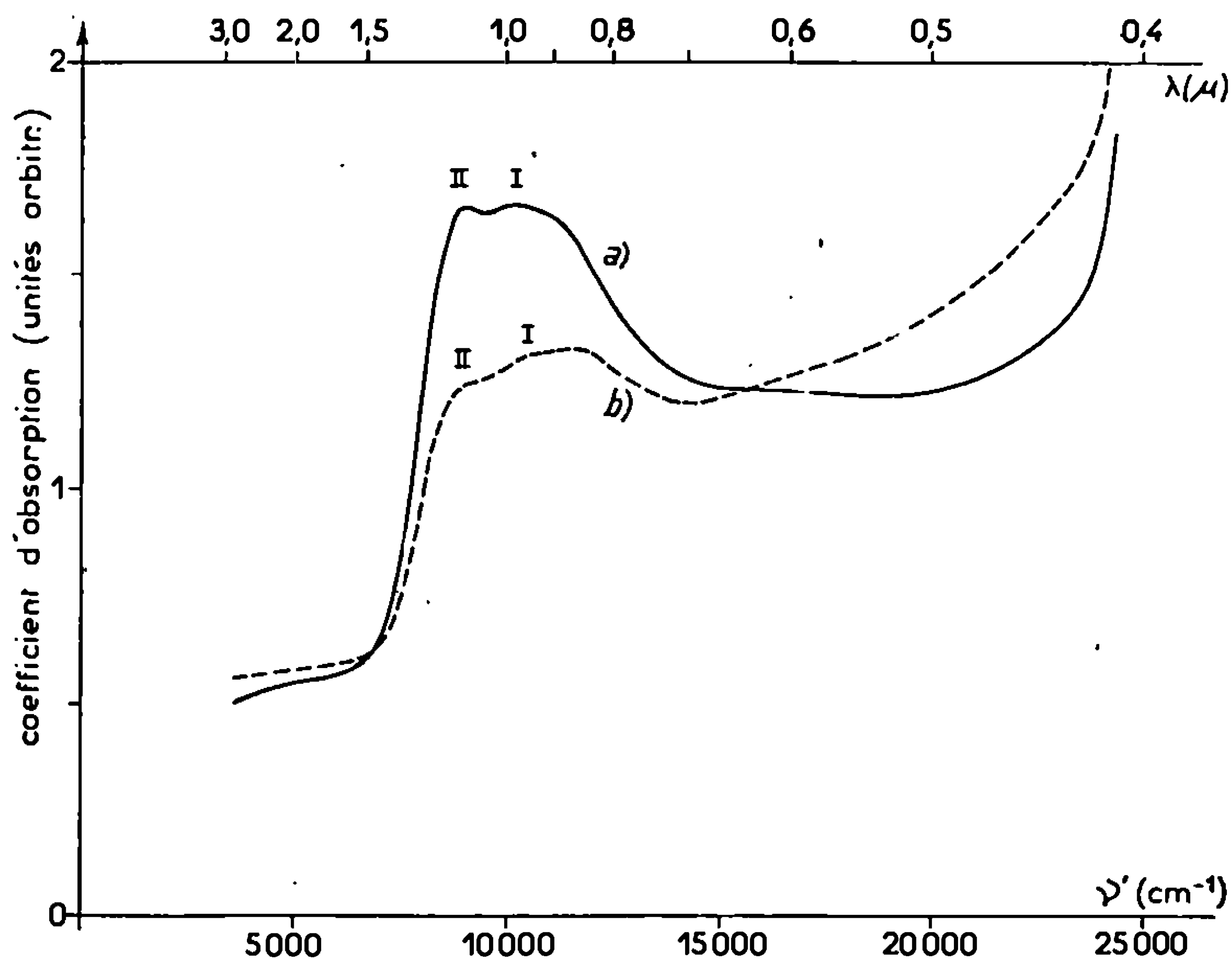


Fig. 2. — Spectre d'absorption de deux polycristaux de CuCl bleus soumis à l'action de l'oxygène, à température ambiante.

Discussion. — Une interprétation de ces spectres est certainement prématurée. Néanmoins, la reproductibilité de l'aspect de la bande I permet de l'attribuer à un centre ponctuel et non à des agrégats ou des colloïdes diffusant la lumière comme dans les échantillons préparés avec du CuCl impur. Pour un agrégat de grande dimension, la position du pic dépend du diamètre de l'agrégat et varie donc avec le paramètre inter-

venant dans la préparation. Un modèle de centre correspondrait à un trou piégé sur une lacune de Cu^+ [5]. Néanmoins, on se heurte à une difficulté théorique : en effet, le trou est très lourd dans CuCl.

La bande II est reliée à un processus d'oxydation du cristal, c'est-à-dire un changement de valence du cuivre ou des absorptions dues à O_2^- telles qu'elles ont été observées dans les halogénures alcalins [6].

Par ailleurs, cette étude optique nous a permis de définir un premier critère de qualité des cristaux de CuCl préparés au laboratoire.

L'étude de ces bandes en lumière polarisée et de leur cinétique de production est en cours. Ceci nous permettra de définir des modèles de centres. L'intérêt de cette étude sera d'élucider l'origine du caractère *p* de CuCl [7] et la nature des centres responsables des complexes excitoniques observés aux basses températures par S. Nikitine et coll. [[8] à [10]].

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) C. D. West, *Proc. Opt. Soc. Am.*, 1953, p. 335.
(2) J. Lemezec, Mme J. Henaff et Nguyen Ngoc Chau, *Onde électrique*, 470, 1966, p. 1.
(3) G. F. Dobrzhanskii, L. M. Belyaev, J. P. Petrov, Yu F. Rybkin, A. E. Fedosov et K. S. Chernyshev, *Sov. Phys. Crystallography*, 9, nº 6, 1965, p. 781.
(4) J. M. Plendl, A. Hadni, J. Claudel, Y. Henninger, G. Morlot, P. Strimer et L. C. Mansur, *Appl. Optics*, 5, nº 3, 1966, p. 397.
(5) Y. W. Hsueh et R. W. Christy, *J. Chem. Phys.*, 39, nº 12, 1963, p. 3519.
(6) J. Rolfe, F. R. Lipsett et W. J. King, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 447.
(7) A. Coret, Communication privée.
(8) S. Nikitine, G. Munschy, J. Ringeissen et Mlle M. Kirch, Colloque sur les *Transitions électroniques dans les Solides non conducteurs*. Strasbourg, février 1967; *J. Phys.*, 28, 1967, p. C 3-120.
(9) G. Munschy, *J. Phys.*, 28, 1967, p. 307.
(10) J. Ringeissen, *Thèse*, Strasbourg, 1967.

(Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, associé au C. N. R. S., Institut de Physique, Université de Strasbourg, 5, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction du chrome avec l'anhydride carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Lucien Cadiou**, **Jean Païdassi** et **Raymond Darras**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation parabolique du chrome dans l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique a été étudiée entre 800 et 1400°C. Elle s'effectue presque exclusivement suivant la réaction $2\,Cr + 3\,CO_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,CO$. Le processus d'oxydation peut être caractérisé, dans les intervalles 800-900°C et 900-1400°C, par deux énergies d'activation respectivement égales à 25,1 et 44,5 kcal/mole.

Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer les résultats cinétiques obtenus au cours d'une étude sur la réaction d'un chrome « pur » ($Cr > 99{,}95$ %), avec l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique dans l'intervalle de températures 800-1400°C, et de les comparer avec ceux précédemment établis dans le cas de l'oxygène sous la même pression [1].

Les techniques opératoires utilisées pour la préparation des échantillons ont été décrites antérieurement [1]. Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans une thermobalance Ugine-Eyraud à enregistrement continu, l'anhydride carbonique soigneusement purifié ($O_2 \leqq 2.10^{-6}$; $H_2O \leqq 10.10^{-6}$ en volume) y circulant avec un débit constant de 6 l/h.

Le diagramme de la figure 1 récapitule, à titre d'exemple, les résultats obtenus entre 1150 et 1400°C. Quelle que soit la température de l'essai, l'augmentation de poids Δm par centimètre carré de surface initiale de l'échantillon est régie, dans des conditions isothermes (si l'on fait abstraction d'une période initiale faiblement retardée qui s'observe uniquement dans l'intervalle 1050-1400°C), par une loi parabolique d'équation $(\Delta m)^2 = K_{CO_2} t + K'_{CO_2}$ formule dans laquelle t est le temps, K_{CO_2} la constante de réaction, et K'_{CO_2} une autre constante positive dont la valeur est faible dans l'intervalle 1050-1400°C et pratiquement nulle au-dessous de 1050°C.

Ces résultats gravimétriques bruts doivent cependant être corrigés [1] ; en effet, dans nos conditions opératoires (atmosphère oxydante, températures élevées), l'oxyde Cr_2O_3 qui constitue essentiellement les pellicules est susceptible de se « sublimer » partiellement [2]. Compte tenu des valeurs obtenues récemment par Hagel [2] pour les pertes de poids que subit l'oxyde Cr_2O_3 lorsque celui-ci est chauffé à 1200 ou 1400°C sous une pression d'oxygène de 10^{-3} torr (qui est proche de la pression d'oxygène résultant de la dissociation thermique de l'anhydride carbonique à ces températures), nous avons tracé en pointillé, sur la figure 1, les courbes isothermes corrigées correspondantes [1]. En fait, dans le cas présent, et

contrairement à ce qui avait été observé lors de l'oxydation du chrome dans l'oxygène à la pression atmosphérique ([1]), les corrections restent faibles, puisqu'elles sont voisines des erreurs inhérentes à la dispersion des résultats.

La courbe traduisant, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante parabolique K_{CO_2} avec la température, a été tracée sur la figure 2 (signes ● et ○). Comme celle relative à la réaction du chrome avec l'oxygène sous la pression atmosphérique, reportée sur cette figure à titre de comparaison (signes □), elle est constituée de deux segments de droite; dans le cas présent, ces derniers se coupent à une température

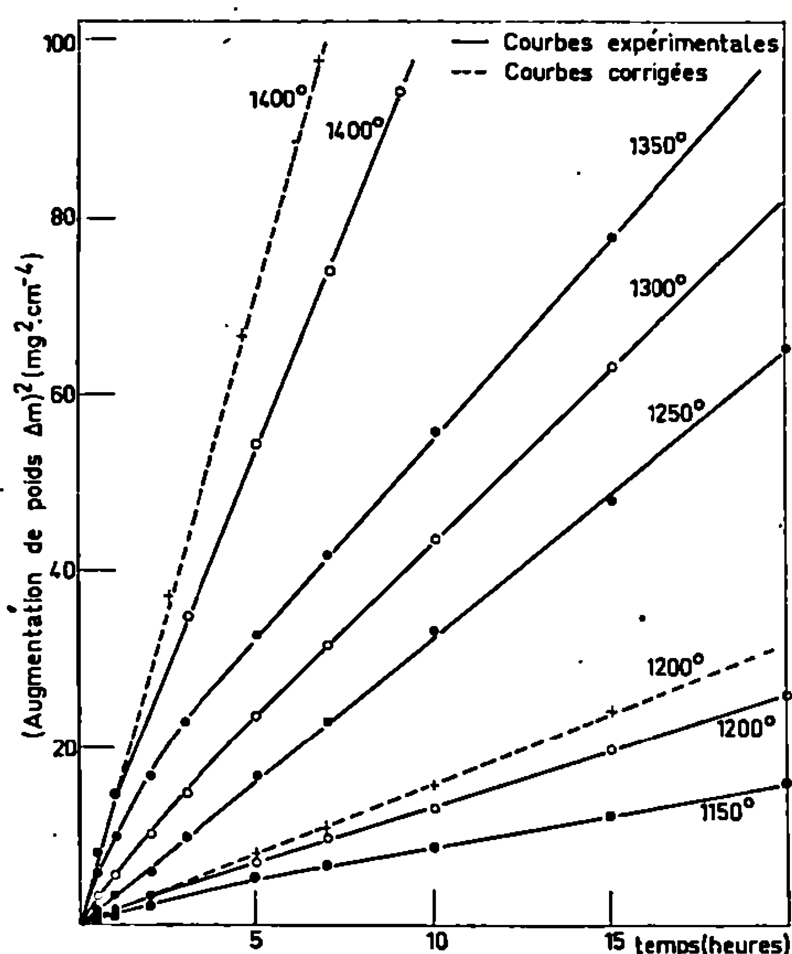


Fig. 1.

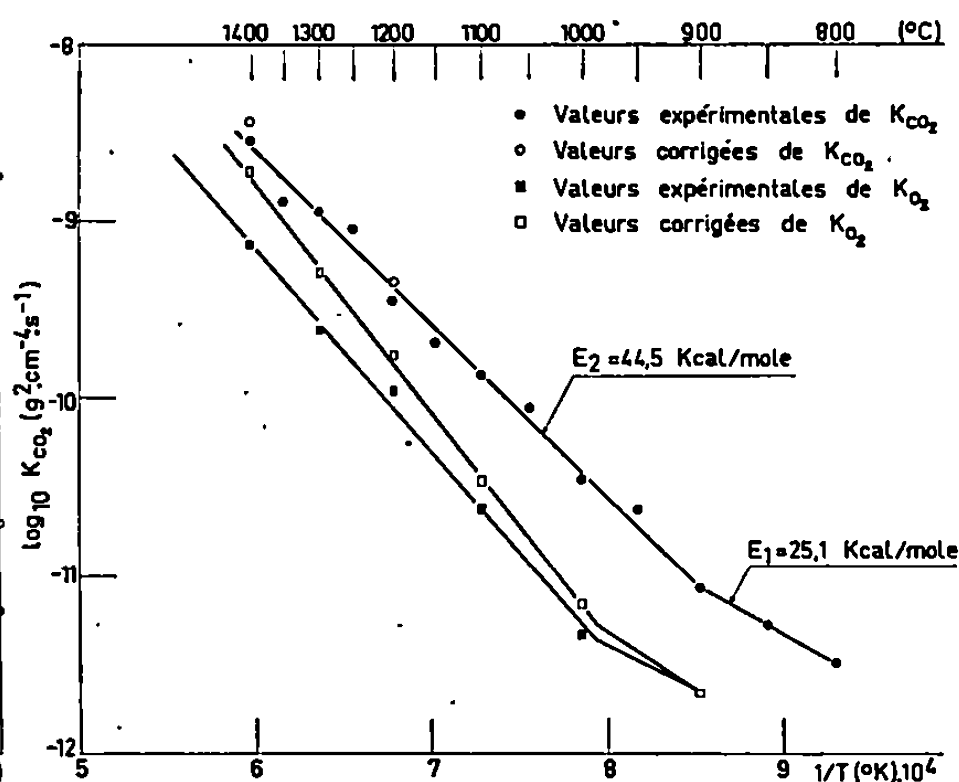
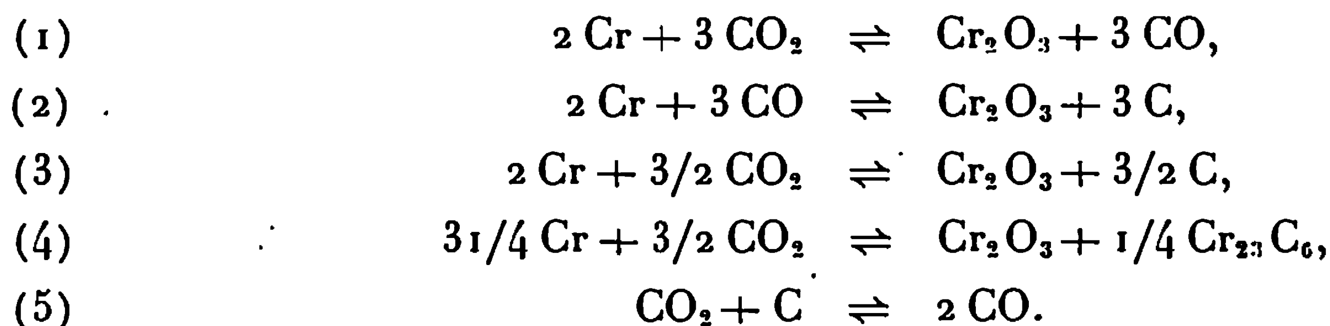


Fig. 2.

voisine de 900°C, et celui relatif à l'intervalle 800-900°C est à pente plus faible. Il en résulte que le processus de réaction peut être caractérisé, dans les intervalles 800-900°C et 900-1400°C, par deux énergies d'activation successives, trouvées respectivement égales à 25,1 et 44,5 kcal/mole.

Sur la figure 2, on constate que la réaction du chrome avec l'anhydride carbonique est, à toute température, plus rapide que sa réaction avec l'oxygène, la différence entre les vitesses correspondantes étant d'autant plus forte que la température est plus basse. Par ailleurs, alors que les pellicules formées dans l'oxygène sont constituées exclusivement de sesquioxyde Cr_2O_3 ([1]), celles obtenues dans le gaz carbonique renferment du carbone; la concentration totale en cet élément (carbone libre + carbone combiné à l'état de carbures) diminue de façon monotone depuis 7100

jusqu'à $400 \cdot 10^{-6}$ (en poids) lorsque la température s'élève de 800 à 1400°C. Ces différences dans la cinétique et la constitution chimique des pellicules doivent correspondre à l'intervention de réactions elles-mêmes très différentes dans chacun des cas considérés. En effet, alors que dans l'oxygène pur seule la réaction $2\,Cr + 3/2\,O_2 \rightarrow Cr_2O_3$ est à considérer, on peut envisager les réactions principales suivantes dans l'anhydride carbonique :



(1) $2\,Cr + 3\,CO_2 \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 3\,CO,$

(2) $2\,Cr + 3\,CO \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 3\,C,$

(3) $2\,Cr + 3/2\,CO_2 \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 3/2\,C,$

(4) $31/4\,Cr + 3/2\,CO_2 \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 1/4\,Cr_{23}C_6,$

(5) $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO.$

Toutes ces réactions s'accompagnent, entre 800 et 1400°C, dans les conditions normales et dans le sens $\rightarrow$, d'une diminution d'enthalpie libre [sauf pour la seule réaction (2), où cela n'est valable que jusqu'à 1225°C]. A cette exception près, elles ne peuvent donc évoluer que dans ce sens; de sorte que la recherche de la réaction prédominante s'avère assez délicate. Cependant, en mesurant en continu la teneur en oxyde de carbone présent dans les gaz à la sortie de la thermobalance, nous avons pu montrer que c'est en fait la réaction (1) qui se produit de façon très préférentielle.

Quant à la présence de carbone, elle doit essentiellement résulter des réactions (3) et (4), ou des homologues de cette dernière; en effet, le renouvellement continuel du gaz carbonique limite nécessairement à un niveau très faible la pression d'oxyde de carbone dans l'enceinte de la thermobalance, et par suite également la vitesse de la réaction (2) dans le sens $\rightarrow$. Enfin, en ce qui concerne l'abaissement monotone de la teneur en carbone des pellicules quand la température augmente à partir de 800°C, nous pensons qu'il est lié à la gazéification de cet élément grâce à la réaction (5), se manifestant d'autant plus que la température est plus élevée.

Il serait séduisant de déduire la cinétique relative à la réaction du chrome avec l'anhydride carbonique de celle correspondant à son oxydation dans l'oxygène sous la pression atmosphérique, compte tenu de la corrélation théorique qu'on peut établir, à partir du modèle de défauts de l'oxyde Cr_2O_3 qui est maintenant connu ([1]), entre la constante de réaction K_p et la pression d'oxygène P_{O_2}, et en admettant de plus que la réaction du chrome avec l'anhydrique carbonique équivaut en première approximation à la réaction de ce métal avec l'oxygène résultant de la dissociation thermique de CO_2 ([3]). Dans cette approche du problème, on devrait cependant s'attendre à ce qu'à toute température, K_{CO_2} soit plus faible que $K_{O_2(1\,atm)}$ (puisque l'oxyde Cr_2O_3 est un semi-conducteur de type p), alors que

l'inverse est observé. L'explication de cette anomalie doit être recherchée dans le fait qu'au cours de l'essai d'oxydation, la diffusion du chrome dans la pellicule est gênée par suite des cavités et des fissures longitudinales qui s'y forment, et cela, comme le montre l'étude morphologique des échantillons oxydés, davantage dans la réaction avec l'oxygène que dans la réaction avec l'anhydride carbonique; d'où des valeurs de gains de poids plus grandes dans le deuxième cas que dans premier. D'autre part, il n'est pas exclu que le carbone présent interstitiellement dans les pellicules formées sous CO_2 introduise des perturbations, notamment des contraintes, dans le réseau de l'oxyde, susceptibles d'y accélérer la diffusion. Cette dernière hypothèse est en tout cas compatible avec le fait que la différence $K_{CO_2} - K_{O_2}$ diminue lorsque la température de réaction s'élève (*fig.* 2), puisque la teneur en carbone des pellicules s'abaisse précisément dans ces conditions.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) J. Païdassi, L. Cadiou et L. Berry, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 413.
(2) W. C. Hagel, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 56, 1963, p. 583.
(3) J. Païdassi, L. Berry et R. Darras, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 361.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode volumétrique automatique en montée ou descente linéaire de température. Exemple de l'étude des degrés d'hydratation du sulfate d'indium.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

On remplace le réservoir d'eau à température constante maintenant à une valeur choisie la pression de vapeur d'eau dans une thermobalance par un dispositif produisant le même effet mais mesurant automatiquement le volume de vapeur d'eau dégagée. On a mis en évidence pour le sulfate d'indium les degrés d'hydratation en 11 et $5H_2O$.

Nous avons réalisé des dispositifs s'inspirant du même principe de fonctionnement que le perméamètre décrit par P. C. Carman ([1]), mais conçus pour s'appliquer non seulement à la perméamétrie ([2]) mais aussi à la cinétique d'adsorption et à la cinétique des réactions solide-gaz. Il ne semble pas que les auteurs qui ont décrit des dispositifs de même nature [([3]), ([4]), ([5])] se soient préoccupés d'étudier les conditions de leur

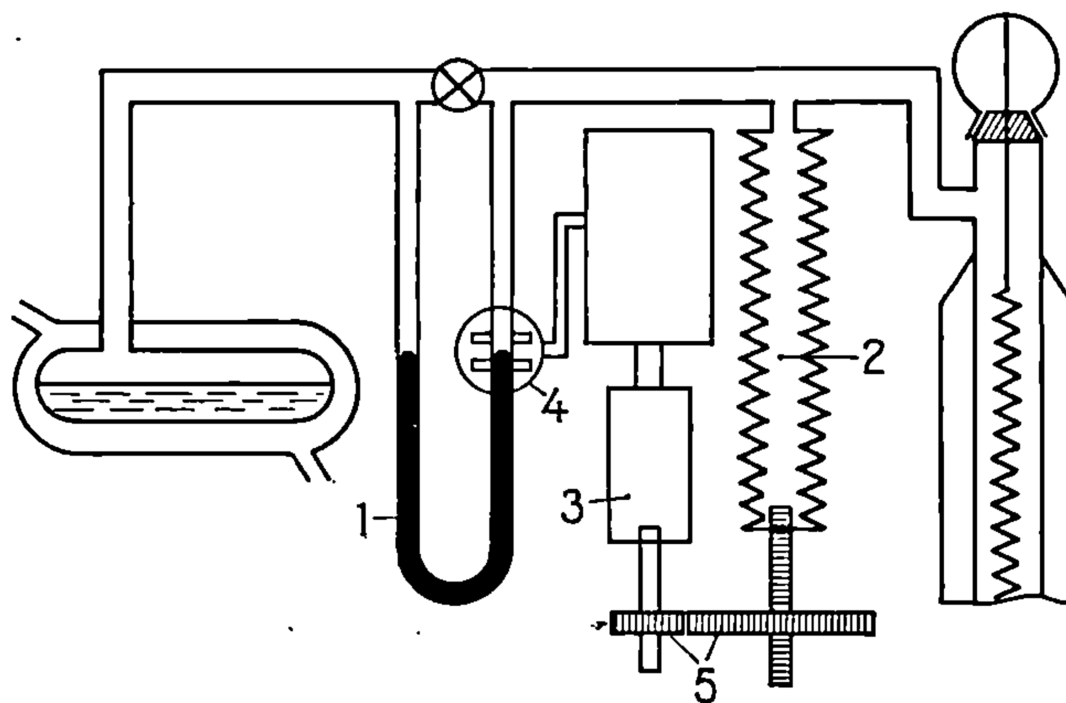


Fig. 1.

fonctionnement et leurs performances soit lorsque la température du compartiment de mesure est différente de celle de l'enceinte réactionnelle, soit lorsqu'un programme est imposé à cette dernière. C'est à ce problème que nous nous sommes plus particulièrement attachés.

Au lieu de relier directement, comme c'était la règle dans nos montages habituels ([6]) la balance Mac Bain à enregistrement graphique à un réservoir d'eau thermorégulée pour maintenir la pression de vapeur d'eau constante, nous interposons entre ce réservoir et la balance (*fig.* 1) à l'intérieur d'un thermostat à air pulsé, un manomètre différentiel à huile siliconée (P_{vapeur} à 20°C $= 10^{-8}$ torr). La moindre variation de niveau du liquide manométrique 1 met en route un dispositif compensateur de pression par compres-

sion ou extension d'un soufflet métallique 2 commandé par un moteur 3 dont le sens et la vitesse de rotation sont asservis au sens et à l'amplitude de la variation de niveau dans le manomètre. Cet asservissement est réalisé à l'aide des organes d'un suiveur de niveau dont la cellule différentielle 4 est bloquée à la position d'équilibre du manomètre et dont le moteur est utilisé pour provoquer les variations de longueur du soufflet par un entraînement à vis 5.

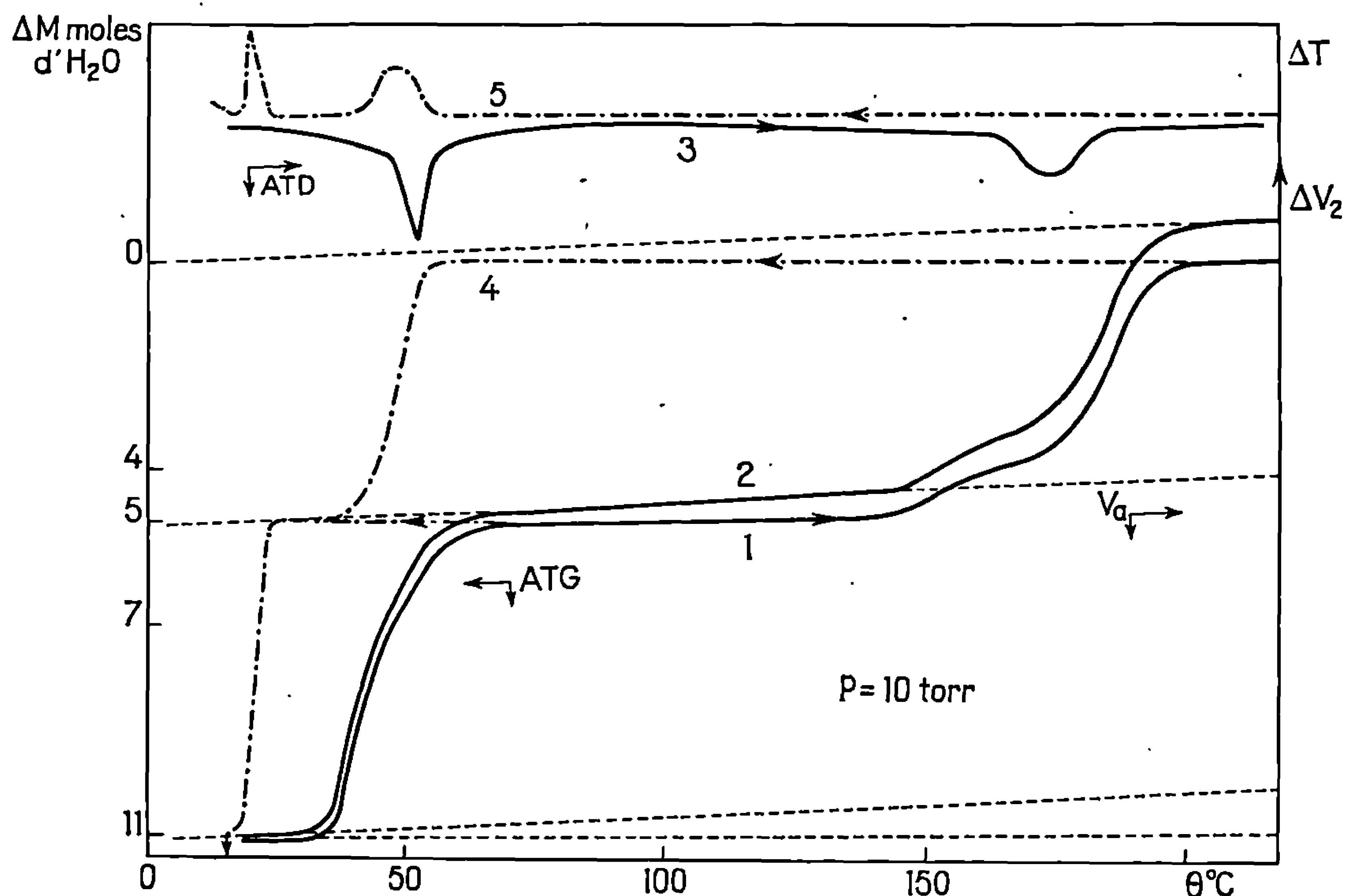


Fig. 2.

Soient T_1 la température de l'échantillon telle que $T_1 = T_0 + bt$ et T_2 la température fixe de la jaquette de la balance et du compartiment de mesure. Les volumes où règnent ces températures sont respectivement désignés par V_1 et V_2 (volume total : V; V_1 est supposé constant). La pente de la courbe de variation de volume V_2 à laquelle un étalonnage fait correspondre une variation de longueur du soufflet et qui provient de la dilatation thermique à pression constante en l'absence de toute réaction s'écrit

$$(1)\qquad \left(\frac{dV_2}{dt}\right)_n = \frac{T_2(V - V_2)}{T_1^2}\,\frac{dT_1}{dt} = \operatorname{tg}\alpha.$$

La pente de cette courbe, lorsque s'ajoute à la dilatation thermique la création ou la consommation de molécules gazeuses par réaction devient

$$(2)\qquad \frac{dV_2}{dt} = \frac{RT_2}{P}\,\frac{dn}{dt} + \frac{T_2(V - V_2)}{T_1^2}\,\frac{dT_1}{dt} = \operatorname{tg}\gamma.$$

En désignant par $v = dn/dt$ la vitesse de réaction et par a_2 le rapport V_2/V, l'angle $\beta = \gamma - \alpha$ formé par les tangentes aux courbes (1) et (2) à leur raccordement s'exprime par l'équation

$$\text{(3)} \qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{RT_2}{\dfrac{P}{v} + R\left[1 + \dfrac{PV(1-a_2)}{RT_1^2}\dfrac{b}{v}\right]V(1-a_2)\,b\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right)^2}.$$

On constate :

1° que l'angle β serait maximal ($\beta_{max} = \gamma = RT_2 v/P$) si la dilatation n'intervenait pas et qu'il est alors indépendant des volumes;

2° qu'en pratique, l'angle β sera d'autant plus grand que le second terme du dénominateur de l'équation (3) sera plus petit, ce qui suppose : V petit, mais a_2 grand, c'est-à-dire $V_2 \gg V_1$, T_2 grand, mais $T_1 \gg T_2$, P et b petits, mais v grand.

D'autre part, le nombre δn de molécules gazeuses susceptibles de provoquer le déclenchement du dispositif de compensation de pression se relie au plus petit écart de pression δP auquel réagit ce dispositif par l'équation

$$\text{(4)} \qquad \delta n = \delta P \frac{V}{R}\left[\frac{1}{T_1}(1-a_2) + \frac{a_2}{T_2}\right].$$

Pour que δn soit le plus petit possible :

a. Si $T_1 > T_2$, le premier terme du crochet augmente moins vite que le second ne décroît quand a_2 diminue. Il est donc souhaitable que $V_2 \ll V_1$.

b. Si $T_1 < T_2$, on parvient à la conclusion opposée; $V_2 \gg V_1$.

Dans l'application considérée, pour laquelle généralement $T_1 > T_2$, toutes les conditions sont compatibles, sauf celle relative au rapport des volumes puisqu'il faudrait d'une part a_2 grand et d'autre part a_2 petit. Mais si l'écart entre T_1 et T_2 n'est pas important, on a intérêt à maintenir V_1 assez petit par rapport à V_2 ce qui correspond bien au cas où l'on utilise le dispositif conjointement avec une thermobalance de Mac Bain.

Le diagramme (*fig.* 2) donne les courbes obtenues simultanément dans le cas de la thermolyse des hydrates du sulfate d'indium, en groupant sur le même montage la volumétrie automatique (2), la thermogravimétrie (1) et l'analyse thermique différentielle (3) [7], en montée de température ($b = 4°/h$), sous une pression de vapeur d'eau de 10 torr, à partir d'une masse initiale de sulfate d'indium pentahydraté de 50 mg. Les changements de pente caractérisant les différents stades correspondent aux mêmes valeurs de la température. Il est facile de déterminer les valeurs de ΔV_2 correspondant aux paliers du fait que la courbe de dilatation thermique pure, d'équation $(\Delta V_2)_n = T_2 V_1\ [(1/T_0) - (1/T)]$ est indépendante de la pression P, ce qui permet pour un appareillage dans lequel le volume V_1 est donné et la température T_2 fixée, de réduire le nombre des courbes d'étalonnage en l'absence de réaction. En revanche, la contribution de la réaction à la variation de volume pour un échantillon de masse donnée varie en raison inverse de la pression ce qui conduirait

à augmenter la masse initiale de l'échantillon si l'on opérait sous une pression plus élevée, pour que le diagramme conserve la même allure.

En conclusion, notre étude met en évidence un hydrate en $11 H_2O$ et au-delà de ce degré d'hydratation, une fixation d'eau non stœchiométrique; toutefois, seul, l'hydrate en $5 H_2O$ manifeste une assez grande stabilité. L'évolution du système est imparfaitement réversible. Les courbes (4) et (5) montrent qu'il faut nettement abaisser la température pour obtenir la réhydratation du sel anhydre qui s'effectue en passant par l'hydrate en $5 H_2O$ jusqu'au degré d'hydratation en $11 H_2O$. Les légères inflexions à 7 et $4 H_2O$ ne paraissent pas correspondre à l'existence de phases stables possédant ces degrés d'hydratation. Elle établit également les conditions dans lesquelles la volumétrie automatique peut valablement remplacer la thermogravimétrie. Adaptée sur notre enceinte chauffante pour la diffraction des rayons X, qui possède également l'analyse thermique différentielle incorporée [8] elle jouera particulièrement bien ce rôle.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) P. C. CARMAN, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 203, 1950, p. 55.
(2) D. FACQ, *Thèse de Doctorat d'Université*, Dijon, 1967.
(3) D. VERDIN, *Trans. Faraday, Soc.*, 57, 1961, p. 484.
(4) C. HINNEN et Y. THOUVENIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 988.
(5) R. O. WILLIAMS, *Rev. Sc. Instrum.*, 36, n° 1441, 1965, p. 219.
(6) P. BARRET et R. THIARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2823.
(7) A. ROUX et P. BARRET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 769.
(8) P. BARRET, N. GÉRARD et Mme G. WATELLE-MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de vibration du diméthyl-mercure d_6 et contribution à l'étude des vibrations des diméthyl-métaux.* Note (*) de MM. **Jean-Luc Bribes** et **Robert Gaufres**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de vibration de $Zn(CH_3)_2$, $Cd(CH_3)_2$ et $Hg(CH_3)_2$ ont fait l'objet de nombreux travaux [([1]) à ([5])]. D. R. J. Boyd, H. W. Thompson et R. L. Williams ([6]), par l'étude des vapeurs en absorption infrarouge, ont mis en évidence la rotation interne libre. K. Suryanarayana Rao, B. P. Stoicheff et R. Turner ([7]) ont montré par les spectres Raman de rotation pure la linéarité de ces molécules.

Du point de vue théorique, la rotation interne libre introduit une difficulté pour le choix du groupe de symétrie. D'abord J. B. Howard ([8]) a introduit le groupe D'_{3h}, utilisé par H. S. Gutowsky ([5]) pour l'interprétation des spectres de ces molécules. Ensuite R. P. Bauman ([9]) a suggéré que le groupe ponctuel D_{3d} est le plus approprié. Enfin pour de telles molécules « non rigides » H. C. Longuet-Higgins ([10]) a établi de nouveaux groupes; les molécules de type « éthanoïde » se classent dans le groupe $G^{\dagger}_{36}$, pour lequel P. R. Bunker ([11]) a donné les règles de sélection.

Dans le groupe $G^{\dagger}_{36}$ le nombre de vibrations pour les diméthyl-métaux se répartit ainsi :

$$3A_{1s} + 3A_{4s} + 4E_{1d} + 3E_{2d}.$$

Les vibrations de type E_{1d} et E_{2d} à la fois actives en absorption et en diffusion ne se distinguent spectroscopiquement que par les règles de sélection relatives au nombre quantique de torsion k. Celles-ci laissent prévoir des structures fines différentes des bandes correspondantes à l'état gazeux. A l'état liquide on peut confondre les types E_{1d} et E_{2d}; le nombre de vibrations et les activités sont alors les mêmes que celles prévues par le groupe ponctuel D_3 qui donne dans ce cas :

$$3A_1 + 3A_2 + 7E.$$

Nous avons observé les spectres Raman et infrarouge (4 000 à 400 cm^{-1}) à l'état liquide de Hg $(CD_3)_2$ pour la première fois et revu ceux de Hg $(CH_3)_2$.

A partir des résultats expérimentaux mentionnés ci-dessous le groupe ponctuel D_3 semble permettre la meilleure interprétation.

En effet :

1° Dans la région des vibrations de balancement des groupements méthyle, on observe tant en absorption qu'en diffusion une bande très large. Cependant en absorption nous observons un épaulement à 700 et 669 cm^{-1} qui dans chaque cas coïncide avec le sommet de la bande

$Hg(CH_3)_2$.	$Hg(CD_3)_2$.	Attributions.	Types de symétrie dans le groupe $\mathcal{D}_3$.
155 Rdp	134 Rdp	Vib. de déformation CHgC	E
—	438 R	907 — 470 = 437	$A_1 \times A_1 = A_1$
514 Rp	470 Rp	Vib. de valence C—Hg—C	A_1
540 IR	491 IR	» » » »	A_2
700 IR(ép) et Rdp	669 IR(ép) et Rdp	Vib. de balancement	E
780 IR	598 IR	des CH_3 ou CD_3	E
1 023 Rp	—	2 × 514 = 1 028	$(A_1)^2 = A_1$
1 053 IR	—	514 + 540 = 1 054	$A_1 \times A_2 = A_2$
1 181 Rp	907 Rp	Vib. de déformation HCH	A_1
1 191 IR	931 IR	(ou DCD)	A_2
1 394 R	—	2 × 699 = 1 398	$(E)^2 = A_1 + E$
1 405 IR	1 030 IR	Vib. de déformation HCH	E
1 437 Rdp	1 033 Rdp	(ou DCD)	E
—	1 139 R	470 + 669 = 1 139	$A_1 \times E = E$
1 465 IR	—	780 + 699 = 1 479	$E \times E = A_1 + A_2 + E$
1 695 Rp	—	1181 + 514 = 1 695	$A_1 \times A_1 = A_1$
1 700 IR	—	1191 + 514 = 1 705	$A_2 \times A_1 = A_2$
—	1 803 Rp	2 × 907 = 1 814	$(A_1)^2 = A_1$
1 958 IR	—	1181 + 780 = 1 961	$A_1 \times E = E$
2 343 IR	—	1181 + 1191 = 2 372	$A_1 \times A_2 = A_2$
2 351 Rp	—	2 × 1181 = 2 362	$(A_1)^2 = A_1$
—	2 039 IR	1033 + 1030 = 2 063	$E \times E = A_1 + A_2 + E$
—	2 048 Rp	2 × 1033 = 2 066	$(E)^2 = A_1 + E$
2 822 IR	—	1437 + 1405 = 2 842	$E \times E = A_1 + A_2 + E$
2 875 Rp (ép)	—	1437 × 2 = 2 874	$(E)^2 = A_1 + E$
2 892 IR	2 114 IR		A_2
2 911 Rp	2 111 Rp	Vib. de valence des CH	A_1
2 962 IR	2 224 IR	(ou des CD)	E
2 970 Rdp	2 223 Rdp		E

Raman. Ceci est en accord avec les règles de sélection du groupe D_3 et non avec celles des autres groupes ponctuels.

2° La vibration de déformation du squelette apparaît dans le spectre Raman à 155 et 134 cm^{-1} respectivement. En absorption dans l'infrarouge lointain L. A. Woodward ([12]) a observé une bande à 153 ± 3 cm^{-1} pour le diméthyl-mercure. Ceci est aussi en accord avec le groupe D_3.

3° Dans la région des vibrations de valence des CH apparaissent, tant en absorption qu'en diffusion, trois bandes. Dans les deux spectres ce sont seulement les deux bandes de plus haute fréquence, d'ailleurs les plus intenses, qui peuvent être attribuées à des vibrations fondamentales. Les raies Raman à 2 875 cm^{-1} dans $Hg(CH_3)_2$ et à 2 048 cm^{-1} dans $Hg(CH_3)_2$ sont polarisées, ce qui écarte l'interprétation de H. S. Gutowsky ([5]) Elles peuvent être interprétées comme des harmoniques des vibrations de déformation HCH (ou DCD) de type E en résonance de Fermi avec la vibration de valence de type A_1. Effectivement $(E)^2 = A_1 + E$ contient A_1. En absorption les bandes à 2 822 cm^{-1} dans $Hg(CH_3)_2$ et à 2 039 cm^{-1} dans $Hg(CD_3)_2$ peuvent être interprétées comme des combinaisons des vibrations de déformation HCH (ou DCD) de type E.

Ceci est en accord avec l'observation à l'état gazeux pour $Hg(CH_3)_2$ [6] d'une bande de type parallèle puisque $E \times E = A_1 + A_2 + E$ contient A_2.

Si l'interprétation des spectres de ces diméthyl-métaux par le groupe D_3 rejette le D'_{3h}, elle n'exclut pas la possibilité de l'utilisation du groupe D_{3d} dans d'autres cas.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) S. WENKATESWARAN, *Ind. J. Phys.*, 5, 1930, p. 145.
(2) N. G. PAI, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 149, 1935, p. 29.
(3) F. FEHER, W. KOLB et L. LEVERENZ, *Z. Naturforsch.*, 2 *a*, 1947, p. 454.
(4) H. N. THOMPSON, J. W. LINNETT et F. J. WAGSTAFFE, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 797.
(5) H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 128 et *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3194.
(6) D. R. J. BOYD, H. W. THOMPSON et R. L. WILLIAMS, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 154.
(7) K. SURYANARAYANA RAO, B. P. STOICHEFF et R. TURNER, *Can. J. Phys.*, 38, 1960, p. 1516.
(8) J. B. HOWARD, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 442.
(9) R. P. BAUMAN, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 13.
(10) H. C. LONGUET-HIGGINS, *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 445.
(11) P. R. BUNKER, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 718.
(12) L. A. WOODWARD, *Spectroch. Acta*, 19, 1963, p. 1963.

(Laboratoire de Spectroscopie moléculaire de la Faculté des Sciences, Place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des degrés de graphitation de carbones agglomérés*. Note (*) de MM. **Jacques Maire** et **Pierre Maillard**, présentée par M. Maurice Letort.

L'analyse harmonique du profil de la réflexion (112) permet de déterminer les degrés de graphitation des constituants d'un carbone hétérogène. On peut ainsi obtenir les degrés de graphitation vrais de la matière de corps et du coke de liant d'un carbone aggloméré.

Les transformées de Fourier de profils de réflexions (112) de carbones homogènes et graphitables traités à haute température permettent de déterminer leur degré de graphitation P_1 [1], c'est-à-dire la probabilité pour deux couches successives d'être ordonnées entre elles.

En effet, le report des logarithmes des coefficients de Fourier A_n^0 en fonction de n conduit à obtenir des droites [2] dont la pente fournit P_1.

En première approximation

$$(a) \qquad \operatorname{Log} P_1 = \operatorname{Log} A_1^0 = \frac{\operatorname{Log} A_n^0}{n}.$$

Or, la modulation croissante de la bande (11) (avec la température de traitement) s'accompagnant d'un déplacement continu de la réflexion (002) entre 3,440 et 3,354 Å, le degré de graphitation P_1 de carbones homogènes est relié à l'espacement $\bar{d}_{002}$ par les relations

$$(b) \qquad P_1 = g^2 \quad \text{et} \quad g = \frac{3,440 - \bar{d}_{002}}{0,086},$$

où g est le taux de graphitation.

De ce fait, le degré de graphitation P_1 de carbones homogènes ou hétérogènes est en général déduit de $\bar{d}_{002}$, son calcul à partir de la réflexion (112) n'étant effectué que lorsqu'on désire une meilleure détermination du degré de graphitation, notamment de carbones très graphités.

C'est pourquoi les coefficients de Fourier relatifs aux profils (112) de carbones agglomérés traités à haute température [3] ont été calculés.

Produit.	Matière de corps.	Liant.
A................	Coke de pétrole	Brai de houille
B................	Noir	» »

Or pour ces produits, les logarithmes des coefficients A_n^0 ne s'alignaient plus en fonction de n : des changements de pente très nets apparaissaient pour $n \sim 3$ (*fig.* 1). Chaque pente devait donc correspondre au degré de

graphitation de P_1 propre à chacun des constituants de ces deux carbones agglomérés, mais il restait à en déterminer les vraies valeurs des P_1.

Des calculs identiques ont donc été effectués à partir de profils (112) relatifs à des mélanges binaires en proportion connue de poudres de carbone de degrés de graphitation bien déterminés ([4]) soit $M_b = x\%\,X + y\%\,Y$.

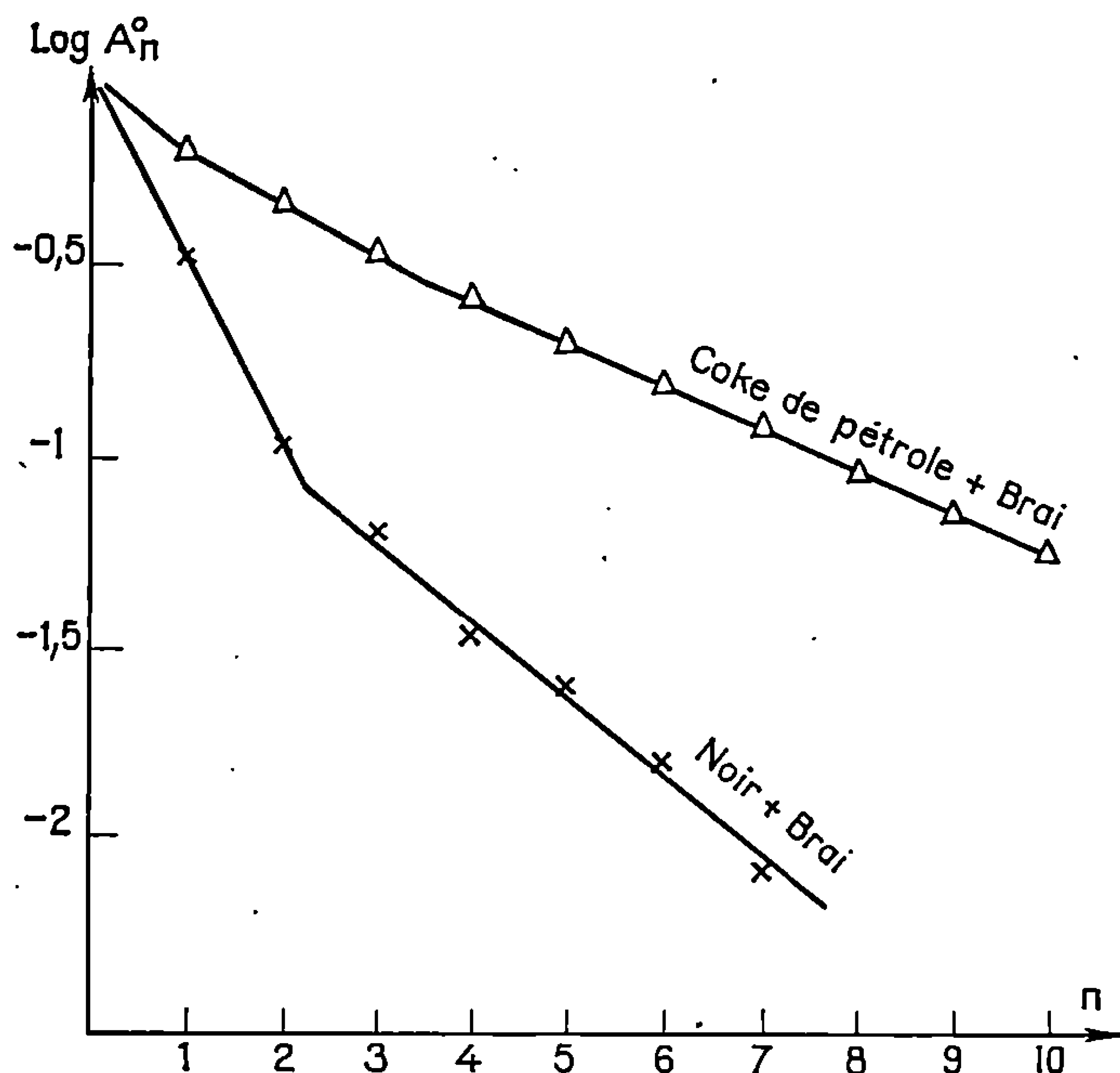


Fig. 1. — Carbones agglomérés.

Les courbes $\mathrm{Log}\,A_n^0$ en fonction de n présentaient également des changements de pente (*fig.* 2), les coefficients vérifiant la relation

$$(c) \qquad \mathrm{Log}\,A_n^0 = \mathrm{Log}\,(x\,\%\,A'_n + y\,\%\,A''_n)$$

où A_n^0 est le coefficient de Fourier du mélange (M_b); A'_n et A''_n respectivement ceux de chaque composant X et Y.

En conséquence, les deux degrés de graphitation P_1 relatifs à chacun des constituants du mélange se déduisaient aisément des pentes obtenues. La pente la plus faible était d'ailleurs identique à celle du composant le plus graphité.

La relation précédente (c) s'appliquait évidemment aux coefficients de Fourier trouvés pour les carbones agglomérés A et B. On pouvait donc calculer les degrés de graphitation propres à la matière de corps et au coke de brai issu du liant présents dans ces deux produits.

Compte tenu de l'aptitude à la graphitation différente des carbones les constituants, leurs degrés de graphitation vrais devaient se formuler ainsi :

Produit A : $P_1 = 0{,}81$ dû au coke de pétrole et $P_1 = 0{,}49$ dû au coke de liant (brai).

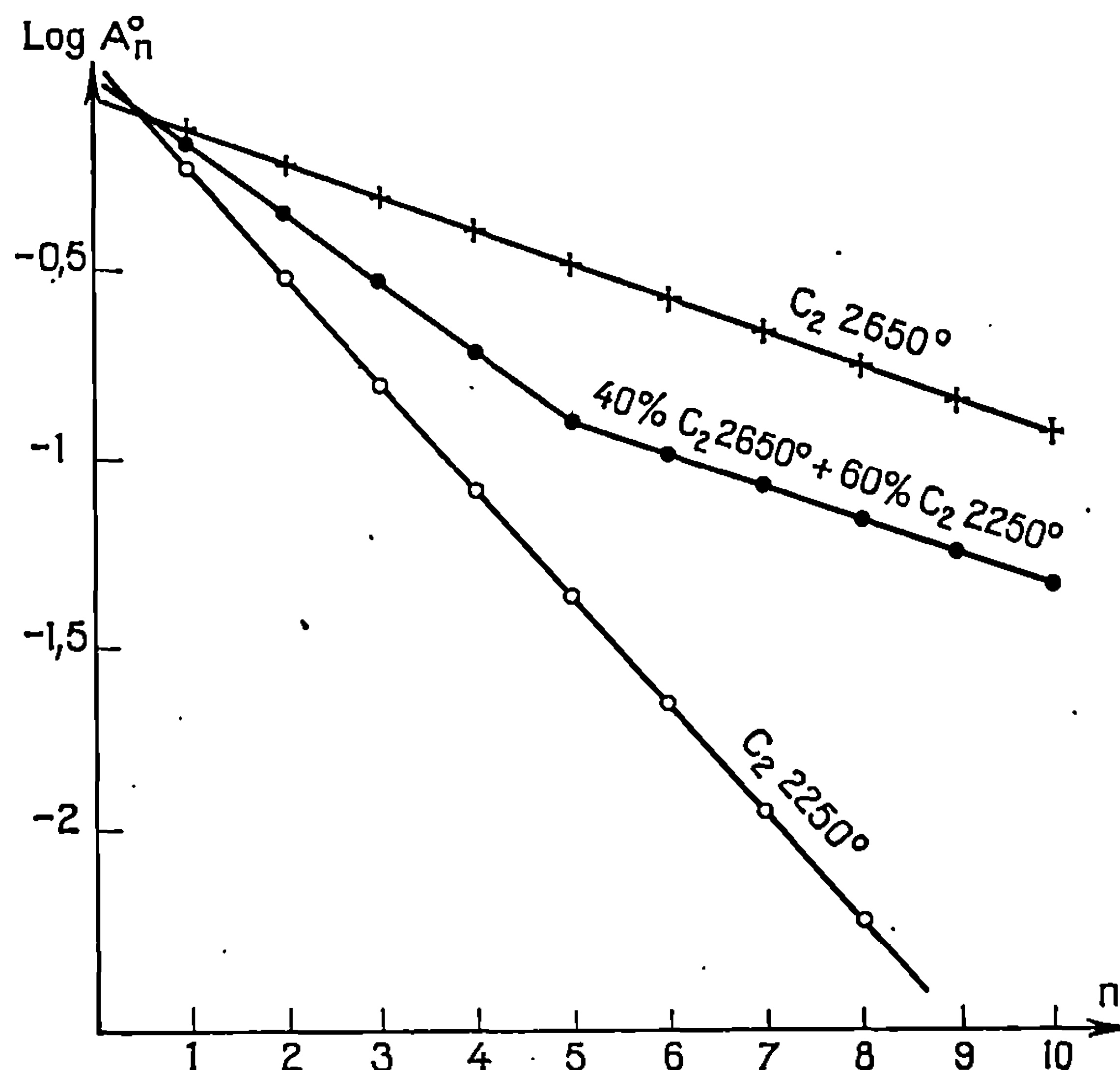


Fig. 2. — Mélanges binaires artificiels.

Produit B : $P_1 = 0,18$ dû au noir et $P_1 = 0,65$ dû au coke de liant (brai).

La relation $P_1 = g^2$ n'est donc pas valable pour des carbones hétérogènes. De ce fait, on ne peut déduire de l'espacement moyen d_{002} qu' « un degré de graphitation moyen » sans signification structurale. Les « degrés de graphitation vrais » de carbones agglomérés doivent donc être calculés à partir des transformées de Fourier de leur profil de réflexion (112).

Aussi cette méthode sera-t-elle utilisée pour reconnaître de façon précise les phénomènes d'interaction entre divers carbones traités à haute température.

(*) Séance du 8 janvier 1968.

(1) B. E. Warren, *Proc. 1st and 2nd Conferenee on Carbon Buffalo*, New York, 1956, p. 49.

(2) J. Mering et J. Maire, *Les Carbones*, I, chap. IV, Masson, Paris, 1965.

(3) Qualités Le Carbone-Lorraine.

(4) Échantillons Groupe français d'études des Carbones (G. F. E. C.) : Coke de brai 58 (2 250°-2 450°-2 650°); Graphite naturel de Madagascar; Poudre 9900/LCL, pureté 208.

(*Carbone-Lorraine, Division Études nucléaires,*
37, *rue Jean-Jaurès, Gennevilliers, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la capacité calorifique du thiazole de 5 à 340°K.* Note (*) de MM. **Paul Goursot, Edgar F. Westrum Jr** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La capacité calorifique du thiazole a été mesurée dans un domaine de température allant de 5 à 340°K. Les fonctions thermodynamiques classiques ont été calculées à partir de ces résultats. Le comportement de cette molécule diffère sensiblement des molécules hétérocycliques à 5 atomes analogues.

Introduction. — Les mesures de capacité calorifique ont été réalisées dans le cadre d'une étude thermodynamique des molécules de la série du thiazole.

Technique expérimentale. — Le calorimètre quasi adiabatique utilisé [1] permet de maintenir automatiquement une différence de température nulle entre les enceintes thermiques et le calorimètre de 4 à 350°K et de mesurer la température de ce dernier avec une précision de l'ordre de 10^{-4}K. Aucun échange thermique n'a lieu avec le milieu extérieur, exception faite de l'énergie dégagée par effet Joule lors d'une expérience [2]. Les capacités calorifiques sont déterminées avec une précision de l'ordre de 1 % au-dessous de 25°K et de 0,1 % de 25 à 350°K. Par intégration de la courbe représentant les variations de la capacité calorifique en fonction de la température, obtenue en utilisant la méthode des moindres carrés [3], on déduit les valeurs des fonctions thermodynamiques classiques, C_p, S^0, $(G^0 - H^0_0)/T$ et $(H^0 - H^0_0)/T$, l'entropie à 5°K étant calculée en utilisant l'approximation de Debye. Le tableau I contient les

Tableau I.

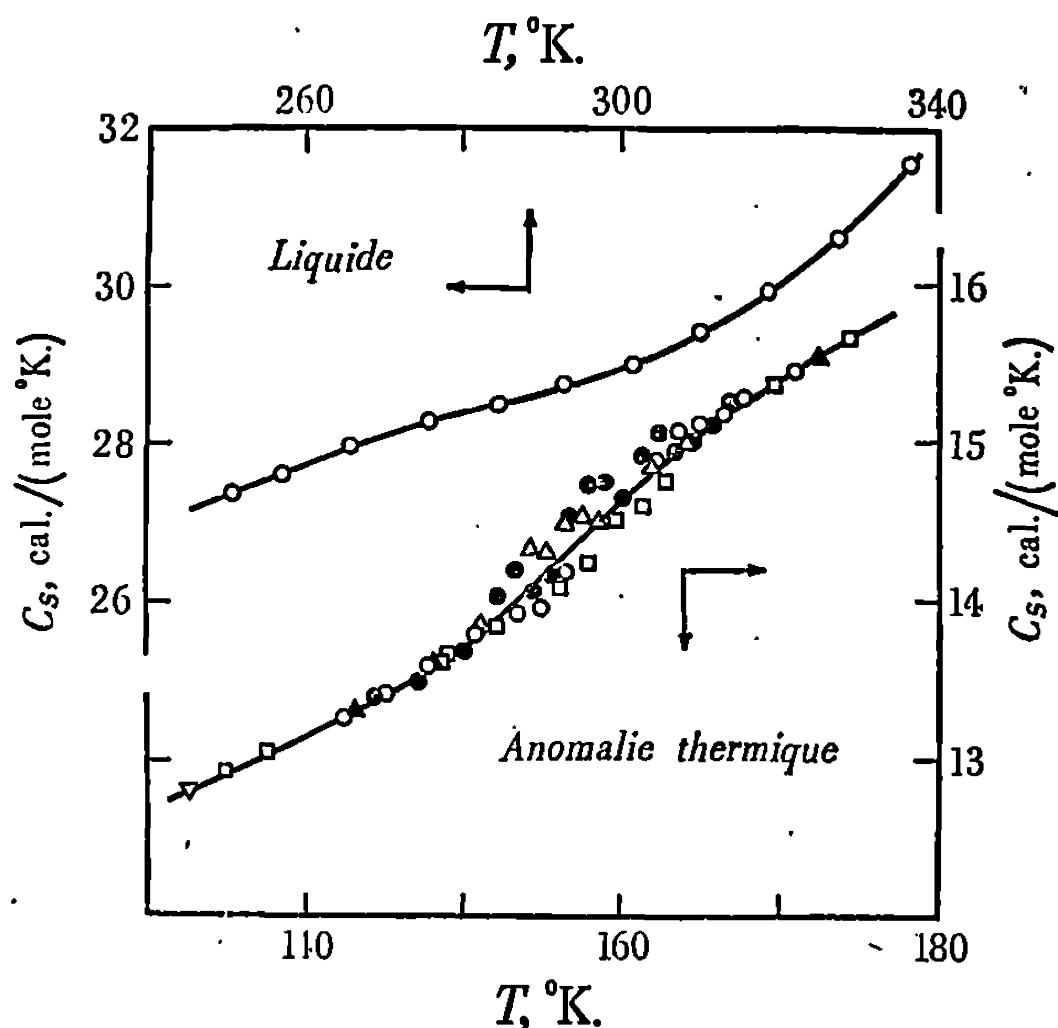
Fonctions thermodynamiques du thiazole (*).

T.	C_p.	S^0.	$H^0-H^0_0$.	$-\frac{G^0-H^0_0}{T}$.
25......	3,301	1,456	26,10	0,413
50......	7,879	5,324	172,3	1,878
100......	11,385	12,094	670,5	5,389
200......	17,18	21,59	2 076	11,21
273,15...	28,20	38,12	6 026	16,06
298,15...	28,92	40,62	6 739	18,01

(*) Unités : cal, mole, °K.

résultats obtenus. La valeur de l'enthalpie de fusion, ΔH_f, a été trouvée égale à 2 291,6 ± 1,5 cal/mole, et celle de l'entropie de fusion, ΔS_f, à 9,57 cal/mole.°K. La température du point triple, T_{pt} et la pureté de l'échantillon utilisé se déduisent de l'étude de la température de fusion apparente et de la fraction fondue de l'échantillon [4], $T_{pt} = 239,48$°K. La pureté a été estimée à 99,91 %.

Résultats expérimentaux. — La variation de la capacité calorifique en fonction de la température présente une anomalie entre 225 et 245°K. La courbe représentative changeant brusquement de pente dans cet intervalle de température. Plusieurs séries de mesures de capacités calorifiques ont été effectuées dans cette région après avoir refroidi le produit à une allure de refroidissement allant de 12 à 0,3°K/h, la reproductibilité des mesures n'a jamais dépassé 2 %, bien que l'énergie totale absorbée soit constante à 0,3 % près. La variation de la capacité calorifique, C_p, en



fonction de la température, T, de la phase solide des hétérocycles à 5 atomes, tels que le thiofène ([5]) et le furanne ([6]) par exemple montre l'existence d'au moins une transition solide-solide de premier ordre entre 100 et 200°K, qui traduit des changements importants de la structure cristalline. Aucune transition de cet ordre n'a été mise en évidence pour le thiazole. Une anomalie thermique analogue à celle observée pour le thiazole a été remarquée dans le cas du méthyl-2 thiofène ([7]). La pente de la courbe de variation de C_p en fonction de T étant plus positive du côté des températures les plus élevées, un gain de degrés de liberté par la molécule de thiazole dans le réseau cristallin peut être envisagé dans ce domaine de température. La variation de C_p de la phase liquide en fonction de T est moins uniforme que celle observée en général pour les liquides. Pratiquement linéaire entre 240 et 300°K, la courbure de la courbe représentative augmente au voisinage de 310°K. Un comportement analogue a été signalé pour des molécules telles que le pyrrole ([8]) et la pyrrolidine ([9]) et attribué qualitativement à l'existence d'associations intermoléculaires. Cette consta-

tation expérimentale confirme l'hypothèse d'associations intermoléculaires précédemment émise dans le cas du thiazole [10].

CONCLUSION. — Les mesures de capacité calorifique entre 5 et 340°K ont permis de mettre en évidence le comportement particulier du thiazole vis-à-vis des hétérocycles pentagonaux. L'hypothèse d'un phénomène d'association intermoléculaire peut être envisagée.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) E. F. WESRUM Jr, *J. Chem. Educ.*, 39, 1962, p. 443.

(2) E. F. WESTRUM Jr, T. G. FURUKAWA et J. P. Me CULLOUGH, *Adiabalic Low Calorimclry* (*Experimental Thermodynamics*), J. P. Mc Cullough et D. W. Scott éditeurs, Butterworths, Londres (sous presse).

(3) B. H. JUSTICE, *Ph. D. Dissertation*, Université du Michigan, 1961.

(4) J. H. BADLEY, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1991.

(5) G. WADDINGTON, J. W. KNOWLTON, J. C. SMITH et H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 797.

(6) G. B. GUTHRIE, D. W. SCOTT, K. D. WILLIAMSON et G. WADDINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4662.

(7) H. G. CARLSON et E. F. WESTRUM, *J. Chem. Eng. Data* (sous presse).

(8) D. W. SCOTT, W. T. BERG, D. R. DOUSLIN, J. P. Mc CULLOUGH et G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967.

(9) J. P. Mc CULLOUGH, D. R. DOUSLIN, W. N. HUBBARD et G. WADDINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5854.

(10) D. BARES, P. GOURSOT, J. METZGER et A. PENELOUX, *Colloques int. C. N. R. S.*, n° 156, p. 255.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Marseille, Bouches-du-Rhône
et *Department of Chemistry, Université of Michigan,*
Ann Arbor, Michigan, U. S. A.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Production d'hydrocarbures dans les gaz de combustion provenant d'une flamme méthane-air très riche en méthane.* Note (*) de MM. **Robert Lisbet**, **Jean Combourieu**, **André Barassin**, et **Georges Morel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'injection de méthane dans les gaz brûlés au-dessus d'une flamme très riche méthane-air augmente notablement la production d'hydrocarbures en C_2 et favorise la formation d'acétylène.

On a stabilisé sur un brûleur à flamme plate ([1]) à la pression atmosphérique la flamme d'un mélange méthane-air extrêmement riche en méthane : 15,6 % CH_4 en volume, valeur très voisine de la limite supérieure d'inflammabilité, mais très légèrement au-dessous de l'apparition du carbone solide. Le brûleur en laiton d'un diamètre de 37 mm comporte un remplissage E de billes de verre, surmonté d'une vingtaine de toiles métalliques T à mailles fines, ce qui assure à la sortie un profil de vitesse uniforme pour les filets gazeux (*figure*).

On peut ainsi stabiliser une flamme sous la forme d'un disque plan à quelques millimètres au-dessus du brûleur, si la vitesse linéaire d'écoulement du mélange frais est égale à la vitesse normale de déflagration : ici, 14,3 cm/s (à 120°C, par suite du préchauffage par le brûleur qui est cependant refroidi par une chemise d'eau). Une chemise en « pyrex » de 66 mm de diamètre et 200 mm de haut est adaptée sur la face supérieure du brûleur. Elle constitue une cheminée qui isole les gaz brûlés de l'air ambiant et empêche leur réinflammation. A sa partie supérieure une grille métallique G stabilise l'écoulement des gaz brûlés. Deux sondes H et B, en tubes capillaires de « pyrex » de 1 mm, refroidies par une chemise d'eau permettent d'effectuer des prélèvements dans les gaz brûlés à des niveaux différents, par soutirage lent vers une ampoule préalablement vidée. Les prélèvements sont ensuite analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse : deux colonnes commutables sont utilisées, tamis moléculaire et alumine activée, ainsi que deux sortes de détecteurs, à conductivité thermique et à ionisation de flamme. Un spectromètre de masse est également utilisé, équipé d'un détecteur électrométrique et d'un multiplicateur d'électrons. Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt rhodié à 10 %, de 0,1 mm et corrigées pour le rayonnement. La température maximale de la flamme est trouvée égale à 1775°K.

On a cherché, en premier lieu, à détecter et à doser les hydrocarbures présents dans les gaz brûlés de cette flamme très riche. On trouve essentiellement du méthane, des hydrocarbures en C_2 (éthane, éthylène et

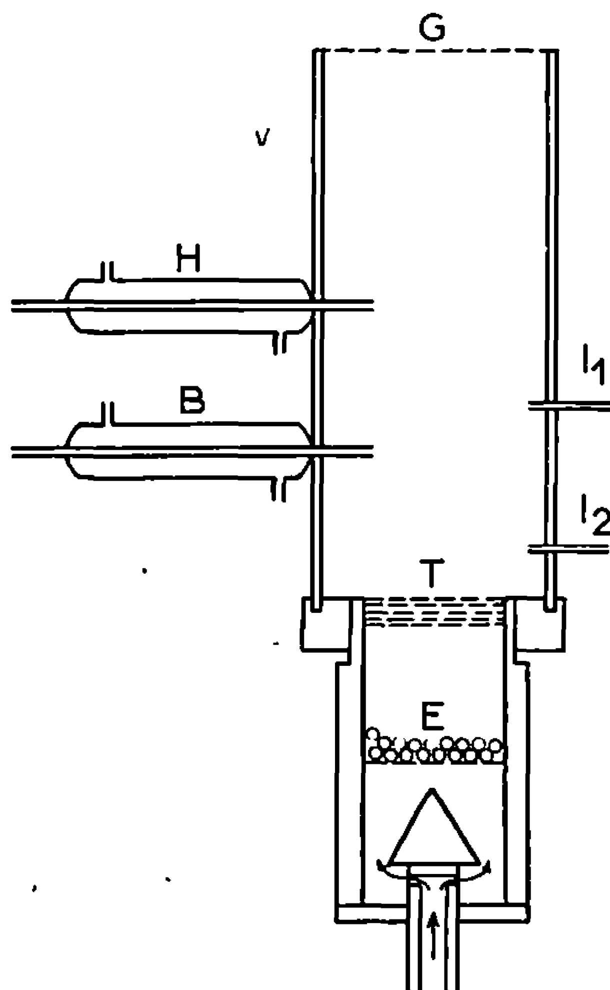
acétylène) et des traces d'hydrocarbures en C_3. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Sonde basse B (50 mm au-dessus de la flamme) : température au voisinage du prélèvement : 1044°K.

Sonde haute H (100 mm au-dessus de la flamme) : température au voisinage du prélèvement : 916°K.

Rapports molaires :		CH_4.	C_2H_6.	C_2H_4.	C_2H_2.
en % de CH_4 initial	B...	2,6	0,035	0,18	0,11
	H...	2,1	0,028	0,15	0,09
en % des gaz brûlés	B...	0,4	0,0055	0,028	0,0175
	H...	0,32	0,0044	0,024	0,014

Pour évaluer le pourcentage par rapport aux gaz brûlés, l'azote, qui n'est pas affecté par la combustion, est pris comme gaz de référence.



CH_4 est donc l'hydrocarbure nettement prédominant dans les gaz brûlés, à peu près cinq fois plus que les C_2. Parmi ceux-ci l'éthylène est le plus abondant, puis l'acétylène et l'éthane. Après un parcours de 50 mm dans les gaz brûlés au niveau de la sonde haute où la température a relativement peu baissé, les concentrations en hydrocarbures ont quelque peu diminué. Il y a donc 0,45 % en volume d'hydrocarbures dans les gaz brûlés à 50 mm de la flamme, ce qui représente 3,25 % de carbone imbrûlé.

Dans une deuxième série d'expériences, on a injecté du méthane dans l'écoulement des gaz brûlés à 17 mm au-dessus de la flamme par le capillaire I_2, en pyrex effilé, avec un débit équivalent à 3,76 % du débit des gaz frais, soit 24,2 % du méthane alimentant la flamme.

Le mélange n'est sensiblement homogène qu'au niveau de la sonde haute. La concentration totale en hydrocarbures C_2 est sensiblement multipliée par 3. Après déduction des hydrocarbures produits par la flamme elle-même (résultats précédents sans injection), on trouve que 3,6 % du carbone du CH_4 supplémentaire injecté apparaît sous forme d'hydrocarbures C_2. Ceux-ci sont dans les rapports molaires : $C_2H_6/C_2H_4/C_2H_2 = 1/4/7$, alors que sans injection de méthane on avait les valeurs relatives : 1/5,4/3,2. L'injection de CH_4 dans les gaz brûlés favorise donc nettement la formation d'acétylène, qui devient l'hydrocarbure en C_2 prépondérant.

Il est difficile de comparer ces résultats à ceux d'autres études [(2), (3)] où les mélanges riches étudiés étaient assez différents, ainsi que les modes de combustion et de prélèvement. Le mode de prélèvement peut avoir, en particulier, une grande influence sur la teneur en hydrocarbures trouvée : l'emploi d'une sonde en quartz non refroidie et qui était, par suite, portée au rouge, nous a donné des concentrations en hydrocarbures non reproductibles. Ce travail est poursuivi à basse pression avec un spectromètre de masse à introduction directe, en vue d'étudier la cinétique de formation et de disparition des hydrocarbures ou d'autres composés obtenus lors d'injections dans les gaz brûlés.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) J. Powling, *Fuel*, 28, 1949, p. 25.

(2) C. P. Fenimore, G. W. Jones et G. E. Moore, *6th Symposium on Combustion*, Reinhold, New-York, 1957, p. 242.

(3) P. H. Kydd, *Combustion and Flame*, 3, 1959, p. 133.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e et Laboratoire de Chimie générale I, Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-la-Source, Loiret.)

CATALYSE. — *Influence de l'hydrogène dans la déshydrogénation du cyclohexane sur platine.* Note (*) de MM. **Bernard Mencier**, **François Figueras**, **Louis de Mourgues** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en benzène sur catalyseur Pt/SiO_2 en présence et en absence d'hydrogène révèle une variation de l'état de surface de la masse de contact et un encrassement des sites actifs. L'hydrogène serait responsable du premier phénomène et éviterait le second.

L'action de l'hydrogène dans la déshydrogénation des hydrocarbures sur catalyseurs métalliques a fait l'objet d'un certain nombre d'hypothèses. Les unes supposent une participation de ce gaz au mécanisme même de la réaction équilibrée d'hydrodéshydrogénation ([1]), les autres ne font intervenir l'hydrogène que dans un processus de « nettoyage » de l'interface.

Afin de préciser l'influence de l'hydrogène dans ce type de réactions catalytiques, nous avons entrepris l'étude cinétique de la déshydrogénation du cyclohexane sur une masse de contact Pt/SiO_2.

Technique expérimentale. — Le support est une silice « neutre » préparé par échange cationique puis anionique d'une solution molaire de silicate de soude. Il est imprégné par une solution d'acide chloroplatinique à 9 g de platine par litre. Le solide est ensuite traité pendant 2 h à 400°C sous un débit de 2 l/h d'hydrogène; 6 mg de platine métallique sont ainsi incorporés à 1 g de catalyseur. La masse de contact a une surface spécifique de $118\ m^2$.

L'étude cinétique a été réalisée dans un microréacteur différentiel à lit traversé et l'analyse des produits est effectuée par chromatographie. Dans ces conditions, le support est inactif et seul le platine catalyse la déshydrogénation du cyclohexane jusqu'au benzène. Nous n'avons détecté ni cyclohexène, ni cyclohexadiène. Les données thermodynamiques nous renseignent sur les pressions relatives de cyclohexane, de benzène et de cyclohexène que nous devrions obtenir à l'équilibre ([2]) :



(1) $$C_6H_{12} \rightleftharpoons \text{cyclo-}C_6H_{10} + H_2,$$



(2) $$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2.$$

Résultats expérimentaux. — La présente Note est limitée à l'étude de l'évolution du catalyseur au cours de la réaction.

Lorsque le gaz porteur est l'hydrogène, et pour une pression partielle de cyclohexane de 59 torr, le catalyseur garde une activité constante pendant 6 h à 320-360°C et 3 h à 230°C.

TABLEAU I.

	Pressions (torr)						
	initiales.			calculées à l'équilibre.		observées.	
T (°C).	H_2.	C_6H_{12}.	N_2.	C_6H_6.	cyclo-C_6H_{10}.	C_6H_6.	cyclo-C_6H_{10}.
230.....	0	59	701	48	1,2	3	0
230.....	701	59	0	0,55	0,002	0,3	0
360.....	0	59	701	59	21	59	0
360.....	701	59	0	58,7	1	53	0

Lorsque le gaz porteur est le mélange H_2 10 %, N_2 90 % en volume, on observe une variation du taux de transformation quand hydrogène et cyclohexane passent en continu sur le catalyseur (*fig.* 1, courbe 2), variation également observée quand l'hydrogène passe seul, le cyclohexane n'étant introduit que le temps nécessaire à une mesure (30 s avant) (*fig.* 1, courbe 1).

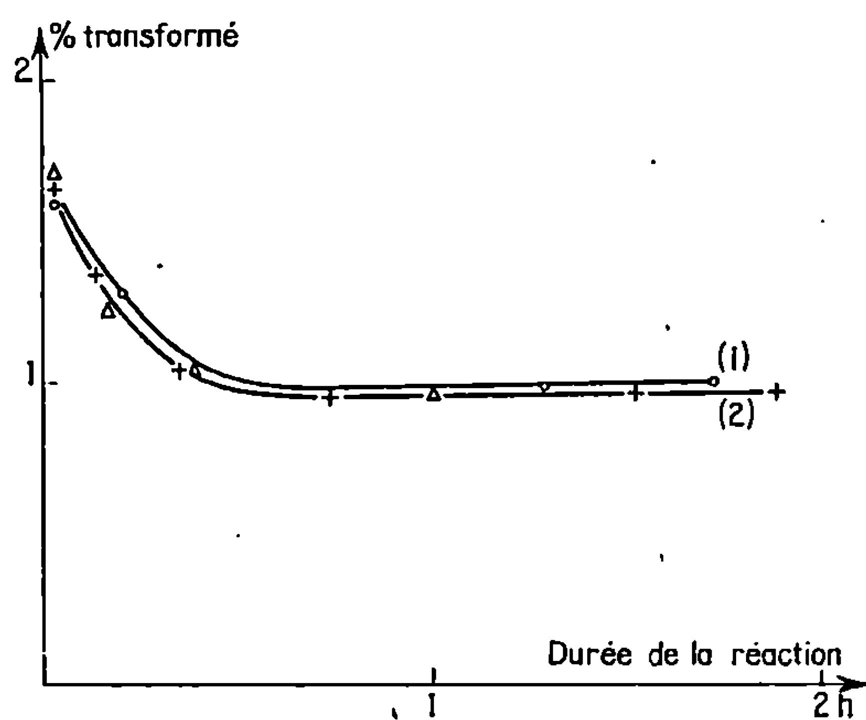


Fig. 1.

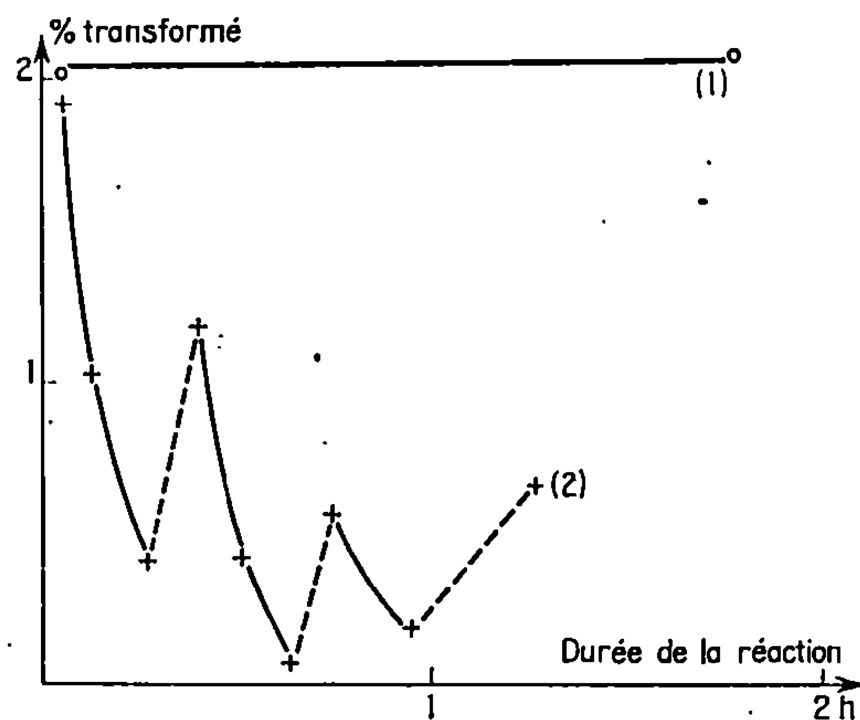


Fig. 2.

Fig. 1. — Déshydrogénation du cyclohexane en benzène : gaz porteur H_2 10 %, N_2 90 %; température, 230°C.

Fig. 2. — Déshydrogénation du cyclohexane en benzène : gaz porteur N_2; température, 230°C.

Pendant les 20 premières minutes, la diminution du taux de transformation qu'on observe lorsque le gaz porteur n'est pas l'hydrogène pur (*fig.* 1), suggère une variation de l'état de surface du catalyseur. Si l'on admet avec Sinfelt ([3]) que l'hydrogène conserve au platine son activité, on peut penser que sous une pression d'hydrogène plus faible, une certaine quantité de platine s'encrasse; cette perte d'activité, enregistrée pendant les 15 premières minutes de fonctionnement (*fig.* 1) correspondrait à un encrassement des sites les plus actifs qui produisent des espèces réduites.

Pour une pression d'hydrogène nulle (*fig.* 2), le taux de transformation tend rapidement vers zéro et l'on observe un effet inhibiteur très marqué des produits de la réaction (*fig.* 2, courbe 2); l'hydrogène provenant de la réaction est incapable de maintenir l'activité du catalyseur.

Cette inhibition serait de deux sortes :

La première, réversible, permet une reprise d'activité lorsqu'on coupe le débit de cyclohexane et qu'on laisse l'azote passer seul sur le catalyseur : courbes en pointillés, *fig.* 2, courbe 2. Cette reprise d'activité n'est pas totale, et fait apparaître une deuxième sorte d'inhibition. En effet, hormis l'encrassement dont la courbe 1 (*fig.* 2) est la limite, il reste à considérer une part d'inhibition irréversible sous azote, qui correspond à la zone comprise entre les courbes 1 et 2 de la figure 2.

Ceci n'est pas sans rappeler les résultats d'adsorption du benzène sur les catalyseurs platinés de Tetenyi et Babernics ([4]) qui mettent en évidence deux sortes de benzène adsorbé, l'une faiblement, assez facilement déplaçable, par d'autres molécules de benzène par exemple; l'autre fortement lié à la surface (mis en évidence par du benzène deutérié) par rupture de liaisons C—H au profit de liaisons C—métal; ce benzène ne peut être désorbé qu'avec de l'hydrogène.

Il nous semble donc que le benzène est en partie responsable de cette évolution rapide des propriétés du catalyseur et qu'un des rôles de l'hydrogène introduit est d'aider à la désorption du benzène et de maintenir l'accès à la surface du catalyseur.

(*) Séance du 5 février 1968.

([1]) A. A. PETROV, *Catalytic isomerization of hydrocarbons*, Israël, Programm for scientific Translation, Jérusalem, 1963.

([2]) National Bureau of Standards, *Selected values of Properlies of hydrocarbons*, Tables 5 x, 7 x, 19 x.

([3]) J. H. SINFELT, *Advanccs in chemical Engineering*, 5, 1964, p. 64.

([4]) P. TETENYI et L. BABERNICS, *J. Cat.*, 8, 1967, p. 215.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,
39, boul. du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Hydrogénation compétitive d'hydrocarbures éthyléniques.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel**, **Jean-Michel Élène**, **Jean-François Mariotti** et **Jacques Tellier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Au cours de l'hydrogénation d'un mélange d'hydrocarbures éthyléniques A et B le rapport $[\log(n_{0A}/n_A)]/[\log(n_{0B}/n_B)]$ reste constant. Avec certaines hypothèses cinétiques, il est égal au rapport $k_A\lambda_A/k_B\lambda_B$, k étant la constante de vitesse et λ la constante d'absorption de Langmuir.

Les mesures de vitesse de réactions de catalyse hétérogène étant compliquées par la mauvaise reproductibilité des catalyseurs, leur encrassement ou leur empoisonnement facile, nous avons pensé simplifier le problème en étudiant l'hydrogénation d'un mélange de deux insaturés A et B, l'un d'eux servant d'étalon interne pour l'activité du catalyseur.

Cette technique a déjà été utilisée par Wauquier et Jungers ([1]) et par Smith et coll. [([2]), ([3])] pour comparer la réactivité de certains aromatiques. Si l'on suppose que les adsorptions et désorptions sont rapides et suivent la loi de Langmuir, tandis que l'étape lente est la réaction en phase adsorbée, on peut écrire

$$V_A = -\frac{dn_A}{dt} = k_A \frac{\lambda_A n_A}{1+\sum \lambda_i n_i} m f(P_{H_2}),$$

n_A, nombre de moles de l'espèce A;
n_i, nombre de moles de l'espèce adsorbable i;
k_A, λ_A, constantes de vitesse et d'adsorption;
m, masse de catalyseur.

Dans le mélange, on a à tout instant :

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{k_A \lambda_A n_A}{k_B \lambda_B n_B}, \qquad \frac{1}{k_A\lambda_A}\log\left(\frac{n_{0A}}{n_A}\right) = \frac{1}{k_B\lambda_B}\log\left(\frac{n_{0B}}{n_B}\right).$$

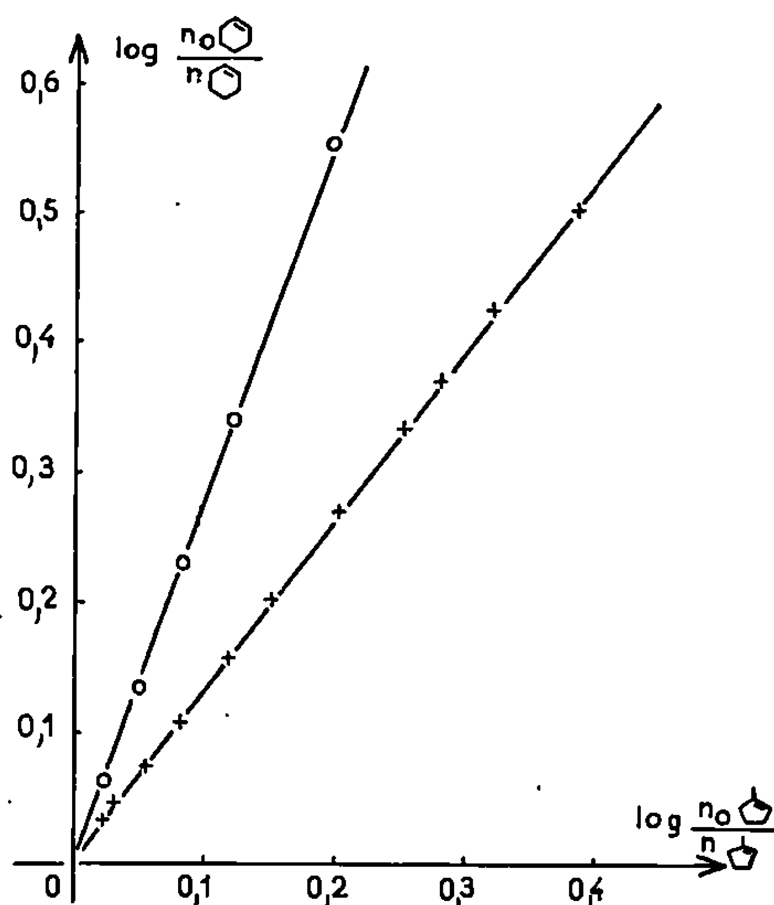
Au cours d'une hydrogénation le tracé de $\log(n_{0A}/n_A)$ en fonction de $\log(n_{0B}/n_B)$ donnera donc une droite passant par l'origine et de pente $R_{AB} = k_A\lambda_A/k_B\lambda_B$.

Nous avons vérifié cette propriété pour l'hydrogénation de nombreux hydrocarbures éthyléniques dans une large gamme de conditions expérimentales : hydrogénation en phase liquide, avec ou sans solvants, à pression et température normales; hydrogénation en phase gaz sous pression atmosphérique jusqu'à 300°C; hydrogénation à l'autoclave, jusqu'à 200 atm,

et cela sur des catalyseurs métalliques constitués de platine, palladium, nickel ou cuivre, déposés sur divers supports.

La figure montre, sur deux exemples, que les points expérimentaux restent bien alignés, jusqu'à des taux d'hydrogénation assez élevés, au-delà desquels l'analyse chromatographique ne donne plus n_A et n_B avec suffisamment de précision.

Avec les hypothèses précédentes, le rapport R_{AB} doit être indépendant de la masse de catalyseur, de la vitesse d'agitation et de la composition du mélange initial. Nous avons vérifié ces particularités, pour le couple cyclohexène-méthylcyclopentène, avec des masses de catalyseur, variant



de 1 à 5, des agitations conduisant à des vitesses spécifiques d'hydrogénation allant de 1 à 4 et des mélanges binaires contenant 20, 50 ou 80 % de l'un des constituants.

D'autre part, les pentes R_{AB} vérifient des relations du type $R_{AC} = R_{AB} . R_{BC}$ dans les limites de précision et de reproductibilité des mesures :

1° A = cyclohexène; B = méthyl-2 pentène-1; C = cyclohexène :

$R_{AB} = 1,3$; $R_{BC} = 10$; $R_{AC} = 13$ ($R_{AB} . R_{BC} = 13$).

2° A = éthyl-2 hexène-1; B = cyclohexène; C = méthyl-2 pentène-1 :

$R_{AB} = 1,35$; $R_{BC} = 1,3$; $R_{AC} = 1,85$ ($R_{AB} . R_{BC} = 1,76$).

3° A = méthyl-1 cyclopentène; B = méthyl-4 cyclohexène; C = cyclohexène :

$R_{AB} = 2,23$ $R_{BC} = 1,27$; $R_{AC} = 2,75$ ($R_{AB} . R_{BC} = 2,84$).

[Conditions : Hydrogénation sur Pt/S_iO_2 (4) en phase liquide, sans solvants, à T et *p* ordinaires.]

Bien que la mesure directe des réactivités relatives par hydrogénation compétitive devienne très imprécise lorsque R_{AB} dépasse la valeur 10, comme l'ont noté Wauquier et Jungers (1) on peut ainsi, de proche en proche, comparer des réactivités extrêmement différentes. Ainsi nous avons pu montrer que l'hexène-1 et le diméthyl-1.2 cyclohexène, donnent, sur platine, un rapport R_{AB} de l'ordre de 10^6.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) J. P. Wauquier et J. C. Jungers, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1280.
(2) C. P. Rader et H. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1443.
(3) H. A. Smith et E. Campbell, *Proceedings of the third International Congress on Catalysis*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 1373.
(4) Vandenheuvel, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 362.

(*Laboratoire de Catalyse organique,*
Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Dosages potentiométriques dans le trichlorure d'antimoine fondu à* 99°C. Note (*) de Mme **Denise Bauer** et M. **Philippe Texier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les systèmes oxydoréducteurs $Sb(V)/SbCl_3$ et $SbCl_3/Sb\downarrow$ sont étudiés. Ce dernier système est utilisé pour la réalisation d'une électrode indicatrice de concentration d'ions Cl^-. Le produit ionique du solvant est déterminé à partir de dosages potentiométriques à intensité nulle, suivis avec cette électrode.

Le trichlorure d'antimoine fondu (T_F : 75°C) est un solvant minéral non ionisé [1] qu'on peut considérer comme dissociant : sa constante diélectrique est 30,4 [2]. Il présente des propriétés accepteur-donneur de la particule Cl^-; les échanges de cette particule y jouent un rôle important.

Davies et Baughan [3] ont déterminé les constantes de dissociation de chlorures organiques par conductimétrie. Jander et Swart [4] ont effectué des dosages de chlorures minéraux par conductimétrie, et potentiométrie à une électrode d'or; le comportement de cette dernière ne permet pas une analyse mathématique simple des courbes de dosage [5]. Nous avons recherché, par une étude voltampérométrique, des systèmes oxydoréducteurs permettant la réalisation d'électrodes indicatrices de la concentration des ions Cl^- en solutions.

En principe, tout système oxydoréducteur rapide mettant en jeu les ions Cl^- convient. La relation entre le potentiel d'équilibre et la concentration de Cl^- est alors exprimée par la loi de Nernst.

Parmi tous les couples oxydoréducteurs possibles, nous avons retenu ceux qui sont liés au solvant : $Sb(V)/SbCl_3$ et $SbCl_3/Sb\downarrow$.

A. Système oxydoréducteur $Sb(V)/SbCl_3$. — Le domaine d'électroactivité est limité vers les potentiels positifs par l'oxydation du solvant en Sb(V) [5].

En présence de Cl^-, le système $Sb(V)/SbCl_3$ est rapide à une électrode de carbone vitreux (*fig.* 1, 1). Le potentiel à intensité nulle obéit à la relation :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{|SbCl_5|}{|Cl^-|^2} = E'_0 - 0{,}074 \log |Cl^-|.$$

En présence d'accepteur fort de Cl^-, ce système est lent et ne peut être utilisé pour déterminer une concentration de Cl^- (*fig.* 1, 2).

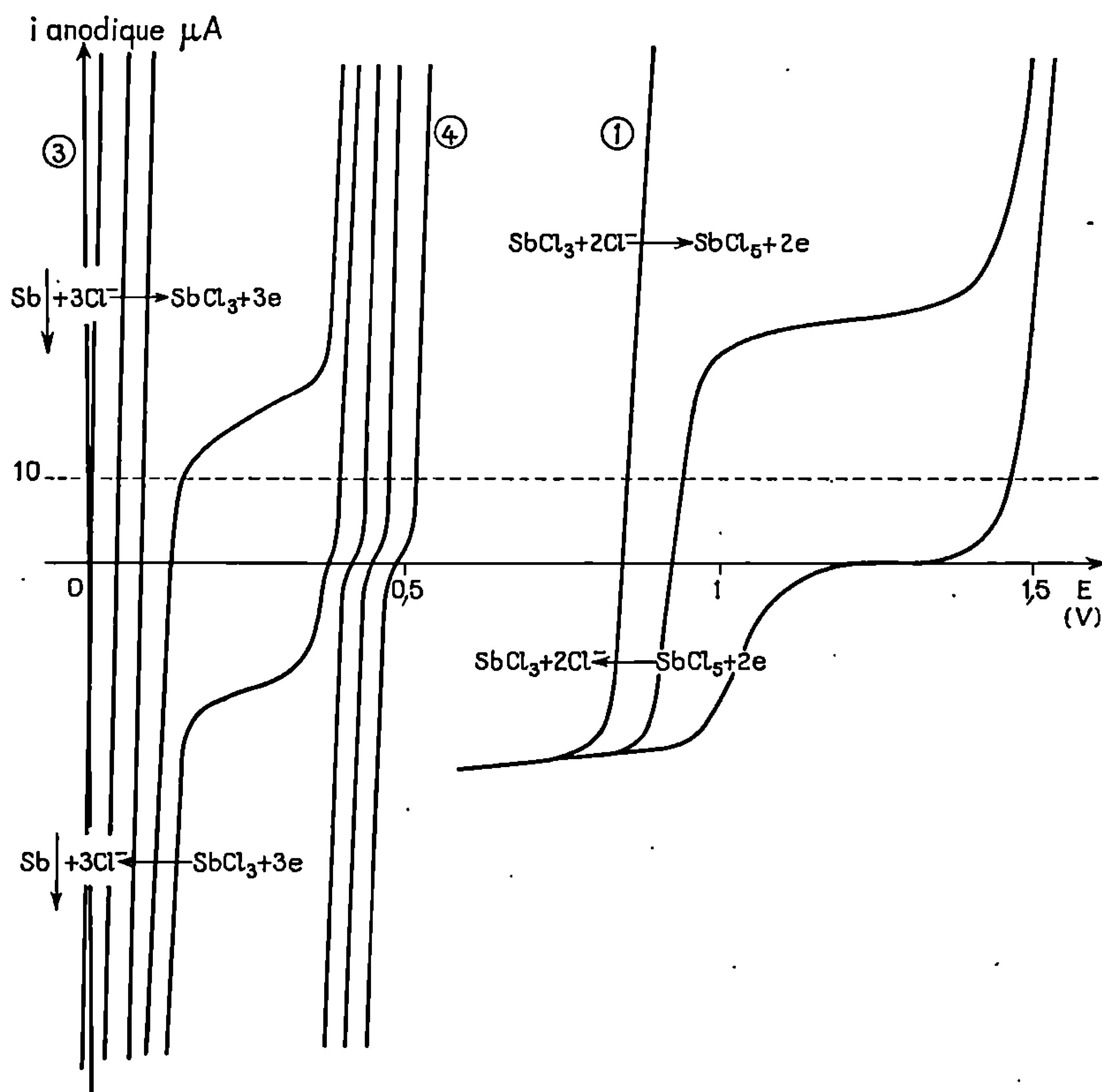


Fig. 1.

Courbes 1 à 2 : Courbes intensité-potentiel à une électrode de carbone vitreux d'une solution de $SbCl_5$, 6.10^{-2} M dans $SbCl_3$, au cours du dosage d'un donneur fort de Cl^- $(C_6H_5)_3CCl$ (courbe 1) par un accepteur fort de Cl^- ($AlCl_3$, courbe 2).

Courbes 3 à 4 : Courbes intensité-potentiel à une électrode d'antimoine, au cours du dosage de solutions de $(C_6H_5)_3CCl$ dans $SbCl_3$ (courbe 3) par $AlCl_3$ (courbe 4).

La concentration initiale de $(C_6H_5)_3CCl$ est $\simeq 10^{-1}$ M dans chaque cas.

B. Système oxydoréducteur $SbCl_3/Sb\downarrow$. — Le domaine d'électro-activité est limité vers les potentiels négatifs par la réduction du solvant en antimoine métallique.

La courbe 3 de la figure 1 montre qu'en présence de Cl^- le système $SbCl_3/Sb\downarrow$ est rapide à une électrode d'antimoine. Le potentiel à intensité nulle obéit à la relation

$$E = E_1 - \frac{RT}{3F} \mathrm{Log}\,|Cl^-|^3 = E_1 - 0{,}074 \log |Cl^-| \quad (\textit{fig.}\ 2,\ 1).$$

En présence d'accepteur fort de Cl^-, ce système n'est pas rapide, mais la loi de Nernst est encore vérifiée avec une bonne approximation (*fig.* 2, 2).

Nous avons donc retenu l'électrode d'antimoine comme indicatrice de la concentration de chlorure Cl^-, et comme électrode de référence lorsque la concentration de Cl^- est constante (KCl saturé).

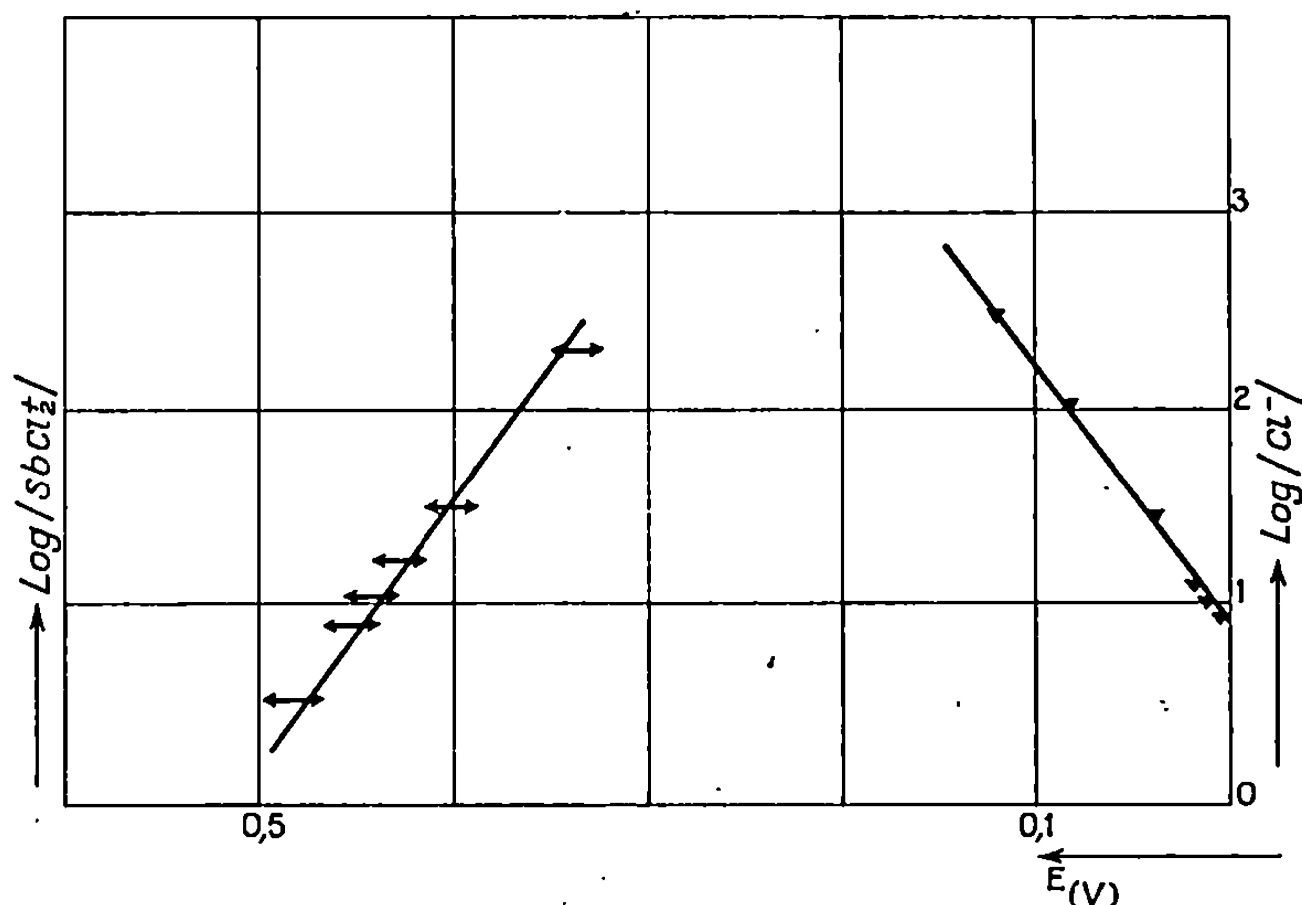


Fig. 2. — Variation du potentiel d'équilibre de l'électrode d'antimoine avec les cologarithmes de la concentration de Cl^- (courbe 1) et de $SbCl_2^+$ (courbe 2).

Application. — Nous avons vérifié que $(C_6H_5)_3CCl$ et $TlCl$ sont des donneurs forts de Cl^- et que $AlCl_3$ est un accepteur fort de Cl^- ([6]). Nous avons ainsi, par analyse des courbes de neutralisation de ces composés, déterminé la valeur du produit ionique du solvant, c'est-à-dire la constante K_i de dissociation de la réaction



$$SbCl_3 \rightleftharpoons Cl^- + SbCl_2^+, \quad \text{soit} \quad K_i = |Cl^-| . |SbCl_2^+|.$$

Nous caractériserons K_i par son cologarithme :

$$\text{colog}\, K_i = pK_i = (7,8 \pm 0,5).$$

Ces résultats constituent la première étape d'une étude, actuellement en cours, des réactions d'échange de Cl^-, dans $SbCl_3$.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

([1]) Z. Klemensiewicz et Z. Balowna, *Roczniki Chem.*, 10, 1930, p. 481.
([2]) H. Schlundt, *J. Phys. Chem.*, 5, 1901, p. 503.
([3]) A. G. Davies et E. C. Baughan, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1711.
([4]) G. Jander et K. H. Swart, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 54 et 80.
([5]) Ph. Texier (à paraître).
([6]) Ph. Texier et J. Desbarres, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 503.

(Laboratoire de Chimie analytique,
associé au C. N. R. S.,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Pic de frottement intérieur au voisinage de* 220°K *dans les alliages zirconium-cuivre écrouis.* Note (*) de MM. **Philippe Boch, Jean Petit, Claude Gasc** et **Jacques de Fouquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures d'amortissement sur des alliages zirconium-cuivre ont montré que l'écrouissage introduisait un maximum de frottement intérieur situé vers 220°K pour une fréquence de vibration de l'ordre de 13 kHz. Les caractéristiques de ce pic correspondent dans leur ensemble à celles d'un pic de Bordoni.

Les essais ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques (longueur : 150 mm) vibrant en traction-compression à une fréquence d'environ 13 kHz, sous vide [1]. L'écrouissage des échantillons a été réalisé par traction ou par compression à la température ambiante et suivi d'un vieillissement de 72 h à cette température avant les mesures. Trois nuances de zirconium allié ont été étudiées : Zr-Cu à 1,6 et 2,5 % de cuivre, ATR à 0,5 % de cuivre et 0,5 % de molybdène. A l'état non

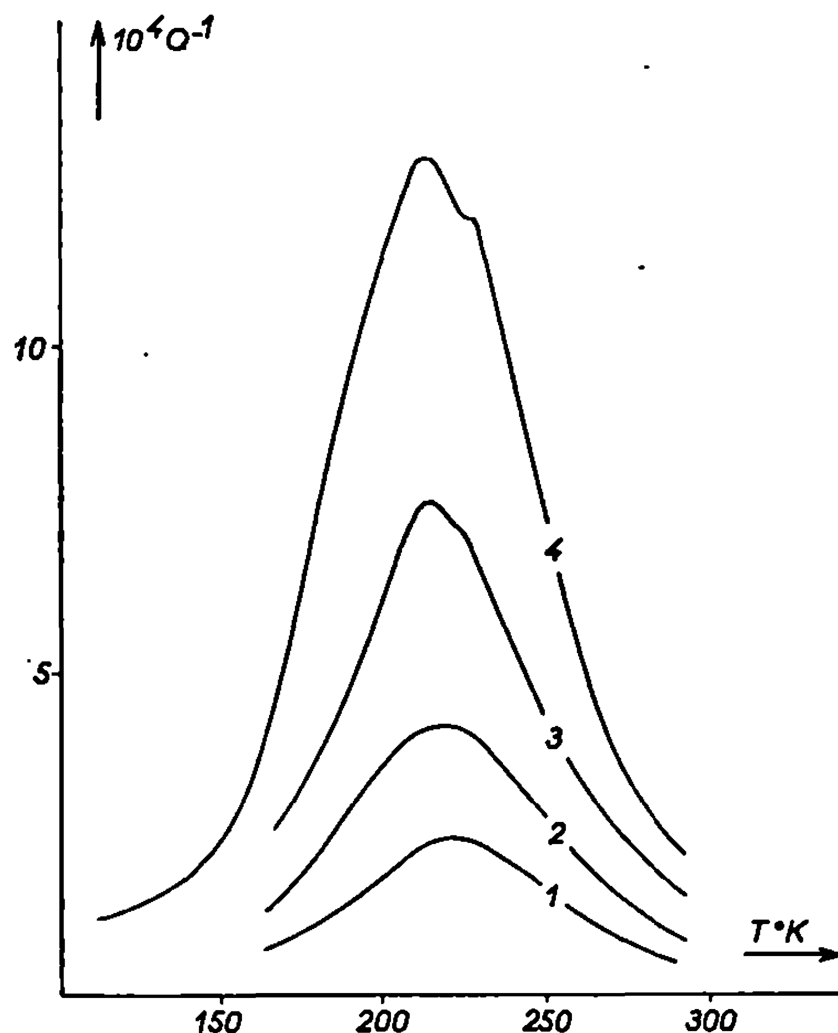


Fig. 1. — Zirconium-cuivre, 1,6 % cuivre. Recuit 1 h, 900°C; déformé ε_p.
1, $\varepsilon_p = 0{,}50$ %; 2, $\varepsilon_p = 1{,}5$ %; 3, $\varepsilon_p = 4{,}75$ %; 4, $\varepsilon_p = 10$ %.

écroui comme après trempe depuis 900°C, le frottement intérieur Q^{-1} croît de façon monotone avec la température T, en conservant des valeurs très faibles ($Q^{-1}_{293°K} < 5.10^{-6}$).

1. Influence du taux d'écrouissage (*fig.* 1). — Après écrouissage, un pic de frottement intérieur apparaît vers 220°K sur l'alliage zirconium-cuivre à 1,6 %. Dans la gamme des déformations imposées (ε_p de 0,5

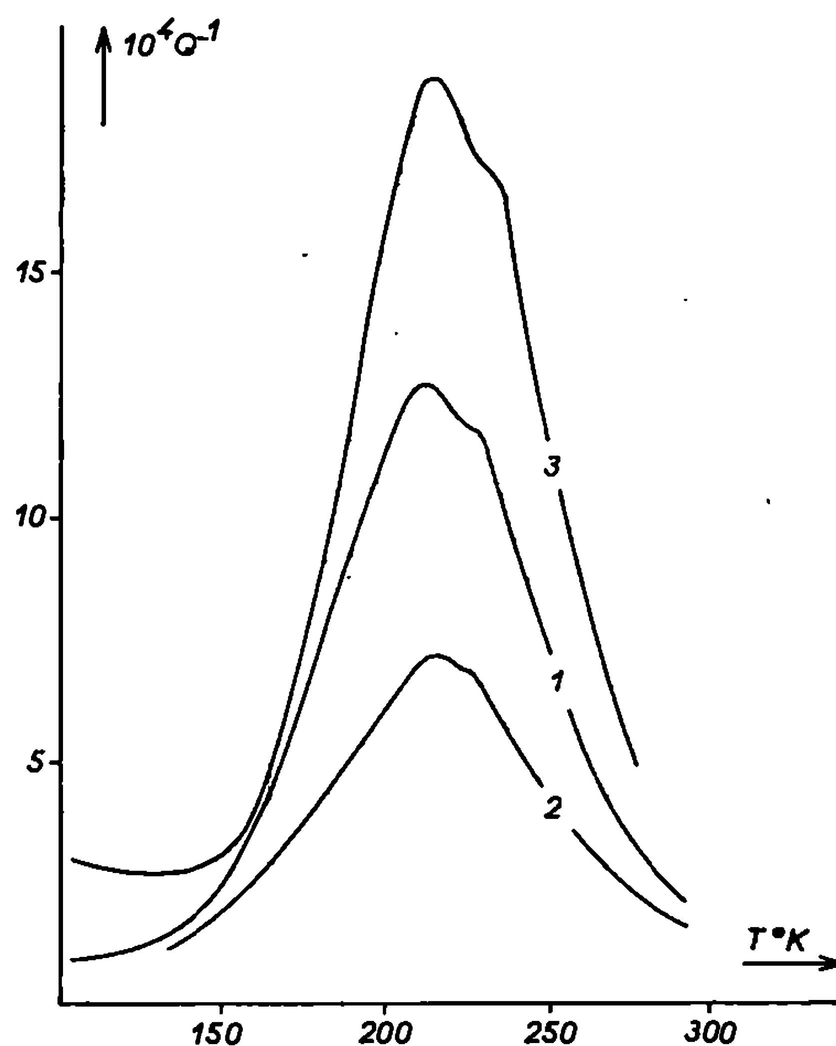


Fig. 2. — Zirconium-cuivre allié. Recuit 1 h, 900°C; déformé 10 %.
1, Zirconium-cuivre, 1,6 % cuivre; 2, Zirconium-cuivre, 2,5 % cuivre;
3, ATR, 0,5 % cuivre; 0,5 % molybdène.

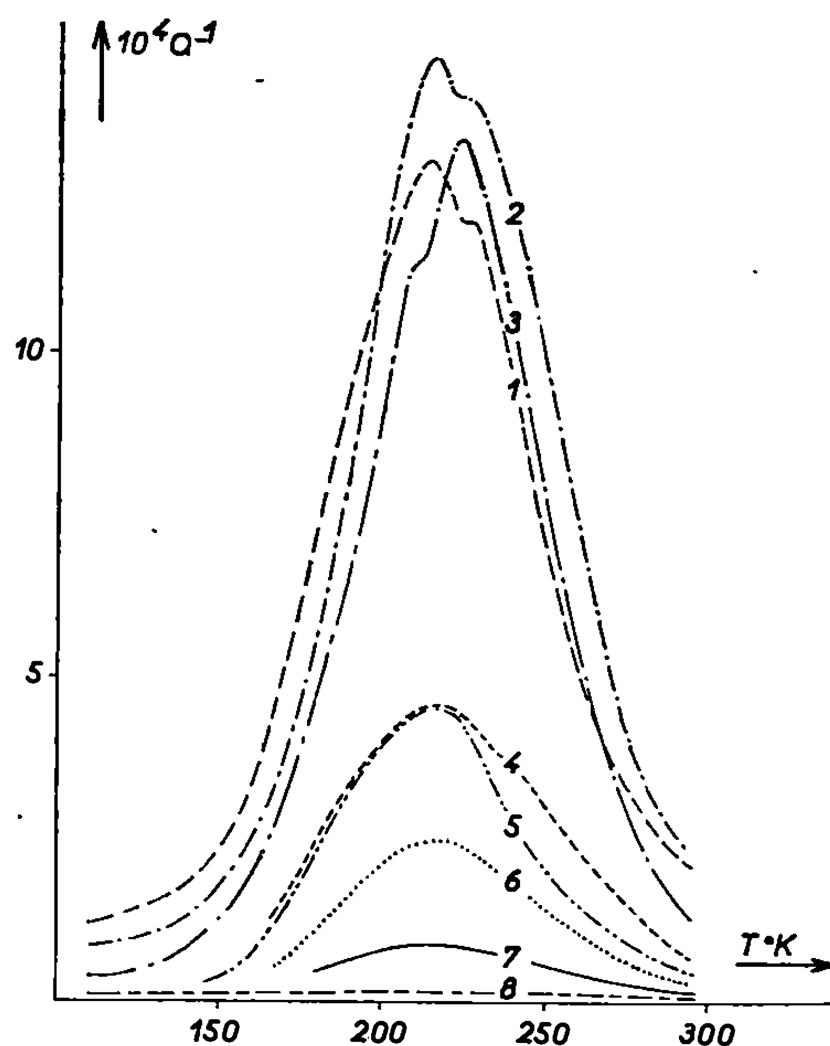


Fig. 3. — Zirconium-cuivre, 1,6 % cuivre. Recuit 1 h, 900°C; déformé 10 %.
Recuit : 1, 72 h, 22°C; 2, 16 h, 95°C; 3, 16 h, 143°C; 4, 3 h, 200°C; 5, 3 h, 280°C;
6, 3 h, 350°C; 7, 3 h, 400°C; 8, 1 h, 900°C avant déformation.

à 10 %) la hauteur du pic Q^{-1}_{pic} croît avec ε_p, la courbe $Q^{-1}_{\text{pic}} = f(\varepsilon_p)$ étant de forme parabolique. Le sommet du pic est dédoublé (ce qui apparaît nettement sur la courbe relative à $\varepsilon_p = 10$ %), mais sa température reste indépendante de ε_p.

2. Influence des éléments d'addition (*fig.* 2). — L'évolution des courbes $Q^{-1}_{pic} = f(\varepsilon_p)$ et $Q^{-1} = g(T)$ est identique pour les trois nuances, T_{pic} étant la même dans chaque cas mais Q^{-1}_{pic} à ε_p donné décroissant quand la teneur en atomes étrangers augmente.

3. Influence de l'amplitude de vibration. — Q^{-1} ne varie pas avec l'amplitude de vibration pour des allongements unitaires maximaux dans l'échantillon allant de 10^{-7} à 10^{-4}.

4. Influence de la fréquence. — Les essais effectués en faisant vibrer l'éprouvette sur l'harmonique 3 entraînent un déplacement du pic de + 15°, ce qui correspond à une énergie d'activation moyenne de 0,35 eV. La largeur du pic observé est sensiblement double de celle d'un pic de Debye, ce qui montre l'existence d'une distribution des temps de relaxation.

5. Influence du recuit (*fig.* 3). — Des recuits cumulatifs après écrouissage font croître, puis décroître le pic. La décroissance a lieu en deux étapes, un recuit de 3 h à 473°K entraînant une diminution brutale, et des recuits ultérieurs ayant une action plus progressive. Le pic est éliminé après un maintien de 3 h à 723°K, la courbe $Q^{-1} = g(T)$ différant alors très peu de ce qu'elle était avant écrouissage. La forme du pic elle-même évolue lors de ces traitements.

6. Influence de l'état initial. — Des recuits de recristallisation initiaux permettant d'obtenir un diamètre de grain variant de 0,05 à 1 mm n'introduisent pas de différences notables sur les courbes $Q^{-1}_{pic} = f(\varepsilon_p)$ et $Q^{-1} = g(T)$ après écrouissage.

7. Interprétation. — Les caractéristiques du pic ici observé : insensibilité à l'amplitude de vibration, déplacement de la température du maximum en fonction de la fréquence, évolution puis disparition consécutives au recuit, relation entre la hauteur du pic et le taux d'écrouissage, sont conformes aux critères proposés par Niblett ([2]) pour identifier les pics de Bordoni ([3]), l'énergie d'activation de 0,35 eV étant compatible avec les valeurs habituelles.

Le dédoublement du sommet du pic peut provenir soit de l'existence d'un pic subsidiaire de Niblett et Wilks, soit de la nature composite du pic de Bordoni lui-même. La diminution de la hauteur du pic, à taux de déformation égal, pour des teneurs croissantes en impuretés, est en accord avec l'effet de blocage des dislocations actives par ces impuretés.

(*) Séance du 5 février 1968.

([1]) P. Boch, J.-M. Mallet et J. de Fouquet, *Rev. Met.*, 6, 1967, p. 507.
([2]) D. H. Niblett, *Physical Acoustics*, chap. 3, Academic Press, New York, 1966.
([3]) P. G. Bordoni, *Nuovo Cimento*, 4, 1947, p. 177.

(*Laboratoire de Mécanique et Physique industrielle, E. N. S. M. A., Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Système DARC. Calcul des propriétés globales de molécules focalisées. Méthode de perturbation du topomodèle défocalisé.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Daniel Laurent**, présentée par M. Maurice Letort.

La méthode de perturbation du topomodèle défocalisé s'applique aux propriétés globales des molécules focalisées (molécules possédant un élément topologique caractéristique). A la contribution du graphe d'existence se superpose un terme de perturbation dû à l'existence d'un foyer à environnement limité actif. L'équation utilisée ici pour le calcul des chaleurs de combustion des alcanes et des alcènes est de la forme

$$I = I_{01} + \langle T \mid I_1 (75) \rangle + I_{02} + \langle T(\mathcal{E}) \mid I_2 (35) \rangle.$$

Les vecteurs $\overrightarrow{I_1 (75)}$ et $\overrightarrow{I_2 (35)}$ ont été déterminés à partir de 35 alcènes et de 40 alcanes, réunis dans une même population. L'écart relatif moyen entre valeurs expérimentales et valeurs calculées est de 0,03 %.

La méthode de combinaison linéaire d'environnements de centres (CLEC) ([1]) que nous avons proposée récemment permet de définir une relation Topo-Information adaptée au traitement des propriétés globales de populations à individus non focalisés (alcanes, silanes, etc.). Mais l'application de cette méthode conduit à des écarts significatifs pour les graphes possédant un élément topologique caractéristique (hétéroatome, liaison multiple, groupe fonctionnel). Aussi pour ces cas plus complexes diverses méthodes plus élaborées ont été mises au point au laboratoire et sont en cours d'évaluation.

La méthode de composition — couplage de la description topologique de l'environnement du foyer (E_B^1) et de la participation linéaire des carbones des chaînes alcoyles — a fait l'objet d'une application (C.P.V. de cétones aliphatiques) ([2]).

Dans la présente Note nous exposerons les principes de la *méthode de perturbation du Topomodèle défocalisé* dont nous donnerons un exemple d'application : celui du calcul des chaleurs de combustion d'alcènes et d'alcanes.

Principe de la méthode de perturbation du topomodèle défocalisé. — L'information associée à un individu qui possède un élément topologique caractéristique est *la somme de deux contributions :*

1° la contribution du graphe d'existence de la molécule;

2° la contribution de l'élément topologique et de son environnement.

Chacune de ces contributions rentre dans le champ d'application des méthodes exposées précédemment [([1]), ([3])].

Contribution du graphe de la molécule. — Par définition, cette contribution est égale à l'information de l'individu non focalisé associé qui a le même descripteur d'existence DEX que l'individu considéré (l'alcane de même graphe pour un alcène, un silane pour un chlorosilane).

Cette contribution I_1 s'obtient par la méthode CLEC et s'exprime par

$$I_1 = I_{01} + \langle T \mid I_1(m_1) \rangle. \tag{1}$$

Le vecteur $\vec{T}$ qui caractérise la topologie du graphe est la résultante des vecteurs topologie associés à chacun des centres de défocalisation; I_{01} est l'information relative au composé tel que $\vec{T} = \vec{0}$.

Contribution de l'élément topologique caractéristique et de son environnement. — La perturbation du graphe d'existence correspond à la contribution des éléments topologiques de DLI (liaison multiple) et DNA (hétéroatome) ([4]) pris comme foyers et pour chacun desquels on écrit la relation ci-dessous de Topo-Information focalisée,

$$I_2 = I_{02} + \langle T(\mathcal{E}) \mid I_2(m_2) \rangle \tag{2}$$

I_{02}, information relative à l'élément topologique caractéristique;
$\overrightarrow{T(\mathcal{E})}$, vecteur topologie de son environnement.

L'INFORMATION GLOBALE recherchée $I = (1) + (2)$ s'écrit :

$$I = I_{01} + \langle T \mid I_1(m_1) \rangle + I_{02} + \langle T(\mathcal{E}) \mid I_2(m_2) \rangle \tag{3}$$

CHALEUR DE COMBUSTION D'ALCÈNES ET D'ALCANES. — La population de 35 alcènes et de 40 alcanes ([5]) que nous avons étudiée correspond à un domaine expérimental de chaleur de combustion (ΔH_C) défini par $D_E = 1104$ (212,80 kcal/mole) avec (1104 = amplitude du domaine; 212,80 = $-\Delta H_C$ du méthane).

Contribution du graphe d'existence. — Le vecteur information du graphe d'existence $\overrightarrow{I_1(m_1)}$ peut être calculé, soit sur la sous-population des alcanes $(\overrightarrow{I_1(40)})$, soit sur la population « alcane + alcène » $(\overrightarrow{I_1(75)})$; cette seconde approche est développée dans la présente Note.

Les composantes de $\overrightarrow{I_1(75)}$ sont : $I_{M_1} = 80{,}28$; $I_{A_2} = 76{,}45$; $I_{A_3} = 75{,}00$; $I_{A_4} = 74{,}34$; $I_C = 0{,}34$ ([6]).

Perturbation de la double liaison. — Nous illustrons cette perturbation par un schéma de Topo-Information. Pour chaque position substituée de l'environnement, ce schéma précise l'intensité de la perturbation due à cette position.

Comme l'illustre le tableau I, l'accord entre valeurs expérimentales et valeurs calculées est excellent. L'écart moyen est de 0,30 kcal/mole (valeur moyenne de $-\Delta H_c$: 1043,13 kcal/mole). L'influence de l'environnement de la double liaison n'est pas négligeable, sa contribution maxi-

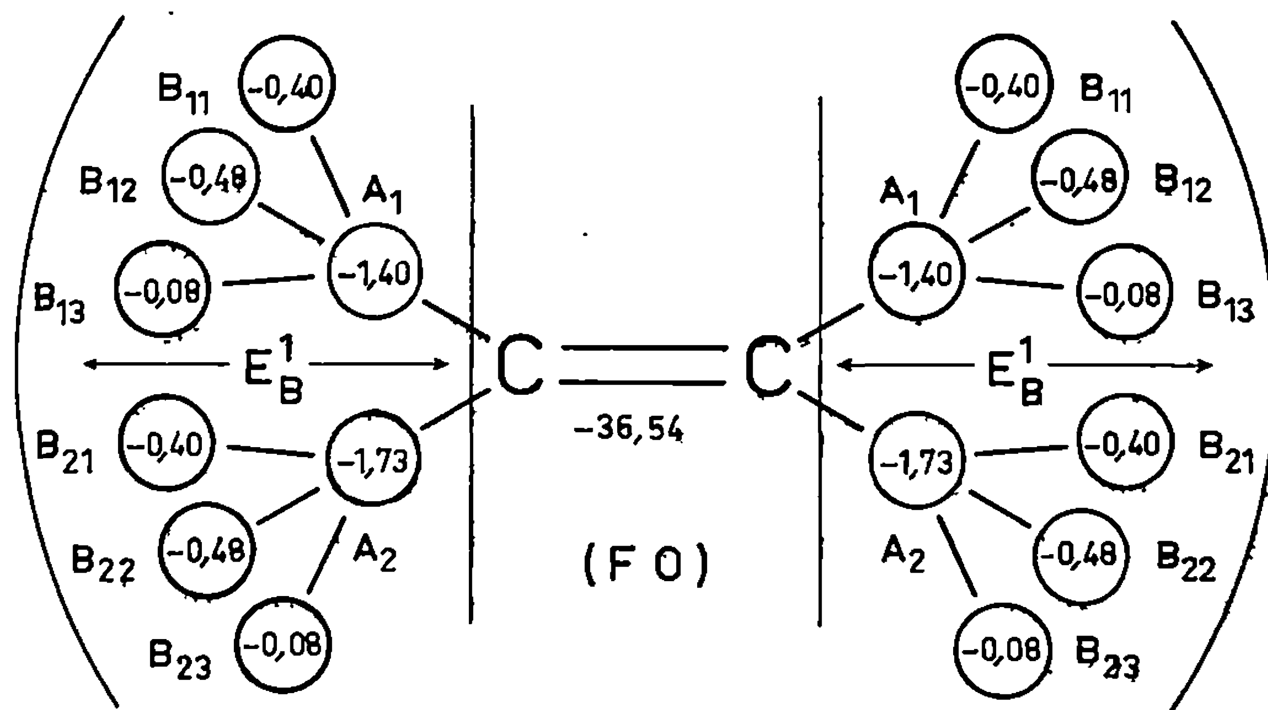


Schéma de Topo-Information.

male est de $-10,10$ kcal/mole. Une substitution en position A_1 provoque déjà une perturbation de $-1,40$ kcal/mole, soit 4,6 fois l'écart moyen. Les termes d'interaction définis devront être confrontés à ceux obtenus

TABLEAU I.

Composé.	DEL de $\mathcal{E}$.	$-\Delta H_{C\,exp}$ (kcal/mole).	$-\Delta H_{C\,calc}$ (kcal/mole).
Propène	(1000) (0000)	491,99	492,15
Me-2 propène	(2000) (0000)	645,43	645,70
Me-4 pentène-1	(1100*) (0000) (2000)	962,56	962,56
di-Me-3.3 butène-1	(1111) (0000)	959,97	959,89
Me-4 hexène-1	(1100*) (0000) (2100)	1120,62	1120,68
Et-3 pentène-1	(1100**) (0000) (1000) (1000)	1121,24	1120,89
Et-3 pentène-2	(2200) (1000)	1117,94	1117,84
di-Me-2.4 pentène-2	(2000) (1110)	1114,98	1114,93
Me-3 Et-2 butène-1	(2210) (0000)	1117,06	1117,30
tri-Me-2.3.3 butène-1	(2111) (0000)	1115,72	1115,51
di-Me-3.3 pentène-1	(1111*) (0000) (1000)	1118,41	1118,69
Et-2 pentène-1	(2200*) (0000) (1000)	1118,72	1118,55

DEL du foyer FO = (1100/2 : 11**).

par la méthode de composition « Foyer + E_B^1 + chaîne défocalisée » pour que le modèle puisse être précisé et discuté. Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par V. M. Tatevskii (7) pour les chaleurs de combustion des alcanes (relation à neuf paramètres). Dans ce cas particulier,

l'équation (3) fait intervenir cinq paramètres et conduit à une précision identique.

La méthode de perturbation du topomodèle défocalisé illustrée dans cette Note couvre un domaine d'application extrêmement général : celui des propriétés globales de composés mono ou polyfonctionnels, en fonction de la topologie.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) J.-E. DUBOIS et D. LAURENT, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 780.

(2) M. CHASTRETTE, G. LENFANT et J.-E. DUBOIS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 602.

(3) J.-E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019.

(4) J.-E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(5) *Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds*, A. P. I. Project 44, Carnegie Press, 1953.

(6) On ne mentionne pas la contribution d'une position B, car elle est implicite dans celles de A_2, A_3 et A_4.

(7) V. M. TATEVSKII, *Rules and methods for calculating the physicochemical properties of paraffinic hydrocarbons*, Pergamon Press, 1961.

(Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la configuration absolue et affinement de la structure de la molécule de bromo-2 nitro-2 fenchane.* Note (*) de M. **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

La configuration absolue de la molécule de bromo-2 nitro-2 fenchane, $C_{10}H_{12}NO_2Br$, a été déterminée en utilisant la diffusion anormale du rayonnement K_α du cuivre par l'atome de brome. On a poursuivi en même temps l'affinement, par la méthode des moindres carrés, des positions atomiques obtenues au cours d'une étude antérieure. La structure est en accord avec celle de la *d*-fenchone utilisée comme produit de départ pour la synthèse de ce composé.

La structure du bromo-2 nitro-2 fenchane a été déterminée au cours d'une étude récente qui a conduit à attribuer la position exo à l'atome de brome ([1]). Les résultats ont été repris afin d'obtenir une meilleure précision sur les positions atomiques et aussi établir la structure absolue de la molécule. L'affinement par la méthode des moindres carrés en approximation diagonale, sur machine « Pallas N 32 », avait conduit à un rapport résiduel $R = 0,164$ avec $\Sigma\Delta^2 = 12\ 281$ pour 910 réflexions observées (extinctions fortuites comprises). Les facteurs de température atomiques étaient considérés comme isotropes. Les calculs actuels ont été effectués de la même manière mais en ajoutant aux facteurs de structure calculés la contribution des 16 atomes d'hydrogène. Les positions de ces atomes ont été établies en supposant la longueur de la liaison C—H égale à 1,0 Å et en attribuant aux atomes de carbone des angles de valence aussi proches que possible de 109°,5. Dans les groupements méthyliques la structure a été considérée comme éclipsée. Les paramètres des atomes d'hydro-

Tableau I.

Coordonnées atomiques (.10⁴), *erreurs quadratiques moyennes* (.10⁴) *et coefficients d'agitation thermique isotrope* (Å²).

	x.	σ_x.	y.	σ_y.	z.	σ_z.	B.
Br.....	2 708	4	—10 000	8	1 764	5	3,4
O_1.....	—1 324	27	— 8 172	23	—1 144	32	3,2
O_2.....	379	33	— 8 050	28	2 281	38	4,6
N......	234	31	— 8 151	26	503	36	2,6
C_1......	1 781	30	— 8 439	22	—1 707	37	1,0
C_2......	2 033	30	— 8 319	24	356	38	1,3
C_3......	3 626	33	— 7 355	25	1 611	41	1,7
C_4......	4 283	35	— 7 071	26	40	44	2,0
C_5......	2 780	39	— 6 268	29	—1 815	47	2,6
C_6......	1 003	34	— 7 172	26	—2 848	41	1,7
C_7......	3 923	37	— 8 297	30	—1141	45	2,5
C_8......	558	48	— 9 483	36	—3 297	57	4,0
C_9......	3 078	59	— 6 249	45	2 401	69	5,5
C_{10}.....	5 465	53	— 7 773	43	3 692	63	5,0

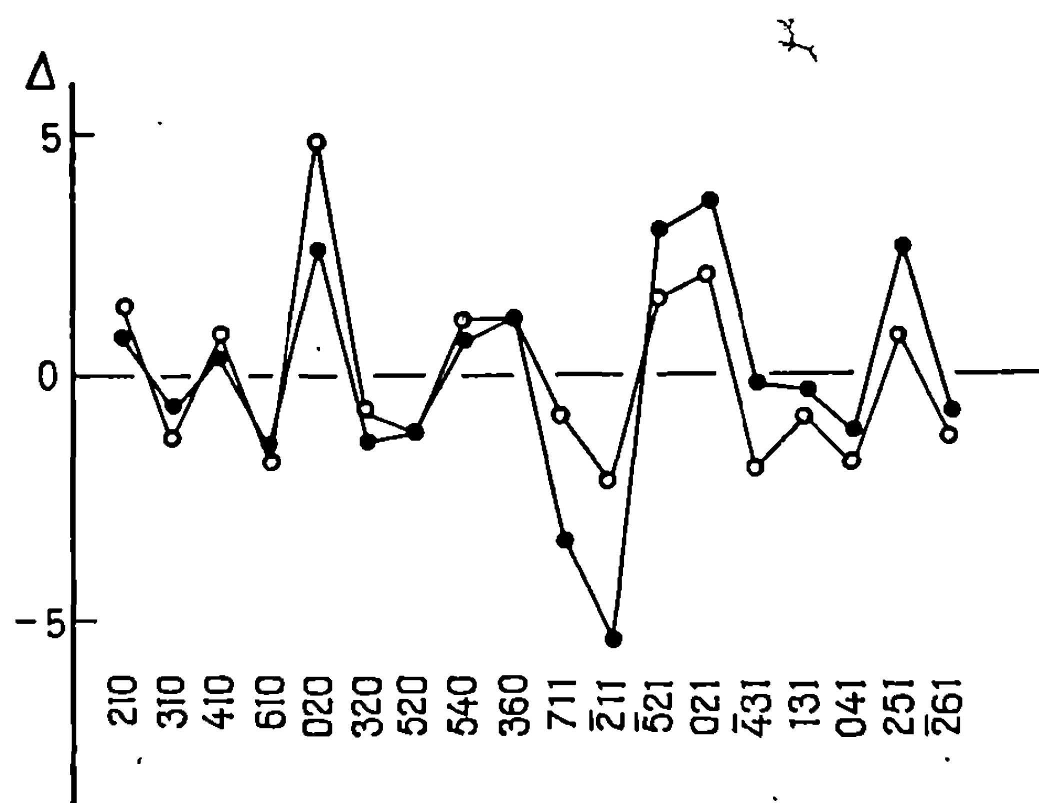


Fig. 1. — $\Delta = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| - |F_{hkl}|$: valeurs observées (.) et calculées (o).

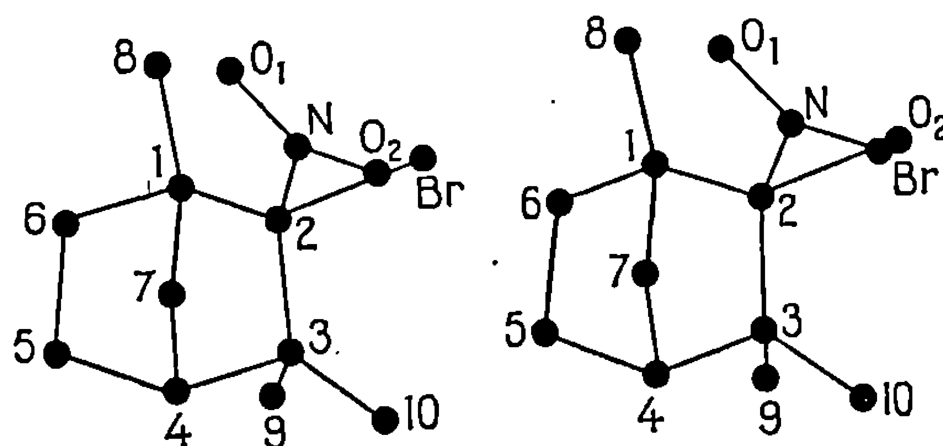


Fig. 2. — Dessin stéréoscopique de la molécule.

Séparer les deux parties de la figure par une feuille de carton placée verticalement de manière que chaque œil ne puisse apercevoir qu'une image.

gène n'ont pas été affinés et l'on a donné à chacun le facteur de température de l'atome de carbone voisin lié par covalence. Enfin, dans l'expression de la correction δu_j des paramètres, on a introduit la somme de produits $\Sigma\Delta.\Delta''_{uj}$ qui est habituellement négligée :

$$\delta u_j = -\frac{\Sigma\Delta.\Delta'_{uj}}{\Sigma(\Delta'^2_{uj} + \Delta.\Delta''_{uj})}.$$

Les résultats, pour lesquels R = 0,163 et $\Sigma\Delta^2 = 12\,091$, sont donnés dans le tableau I. L'amélioration est peu sensible. Le tableau II donne les distances interatomiques et les angles de valence. On observe, comme dans d'autres dérivés du camphre, un raccourcissement des liaisons covalentes du cycle substitué [3].

Au cours des calculs d'affinement, les composantes $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de diffusion anormale du rayonnement K_α du cuivre ont été considérées comme négligeables dans les facteurs de diffusion atomique. Pour déterminer la structure absolue, on a calculé les différences $\Delta = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} - F_{hkl}$ en tenant

TABLEAU II.

Distances interatomiques (Å) *et erreurs quadratiques moyennes* (. 10^2 Å).

C_1C_2.....	1,43	(2)	C_6C_1.....	1,59	(1)	C_2N......	1,52	(2)
C_2C_3.....	1,57	(1)	C_1C_7.....	1,57	(2)	NO_1......	1,24	(2)
C_3C_4.....	1,52	(2)	C_7C_4.....	1,55	(1)	NO_2......	1,26	(2)
C_4C_5.....	1,57	(2)	C_1C_8.....	1,59	(2)	C_3C_9......	1,51	(2)
C_5C_6.....	1,60	(2)	C_2Br.....	2,06	(1)	C_3C_{10}.....	1,58	(3)

Angles de valence et erreurs quadratiques moyennes (degrés).

$C_1C_2C_3$.....	109,4	(1,0)	$C_6C_1C_7$.....	98,6	(0,8)	C_2NO_1.....	118,2	(1,2)
$C_2C_3C_4$.....	100,6	(1,0)	$C_7C_1C_2$.....	98,4	(1,1)	C_2NO_2.....	118,8	(1,2)
$C_3C_4C_5$.....	111,4	(1,2)	$C_7C_1C_8$.....	118,0	(1,0)	$C_2C_3C_{10}$....	118,3	(0,6)
$C_4C_5C_6$.....	100,8	(0,7)	BrC_2N.....	95,7	(0,5)	$C_{10}C_3C_9$....	100,2	(1,3)
$C_5C_6C_1$.....	105,6	(1,0)	NC_2C_1......	116,4	(1,1)	$C_9C_3C_4$....	113,7	(0,9)
$C_6C_1C_2$.....	106,8	(0,7)	C_3C_2Br.....	112,2	(0,8)	$C_4C_3C_{10}$....	106,3	(1,3)
$C_1C_7C_4$.....	96,5	(1,0)	BrC_2C_1.....	108,2	(0,4)	$C_2C_3C_9$....	117,7	(1,4)
$C_2C_1C_8$.....	123,8	(1,0)	NC_2C_3......	114,2	(0,8)	$C_3C_4C_7$....	101,8	(0,8)
$C_8C_1C_6$.....	108,0	(1,0)	O_1NO_2.....	123,0	(1,4)	$C_7C_4C_5$....	98,9	(1,0)

compte de ces composantes supposées indépendantes de l'angle de Bragg, pour les atomes de brome et d'oxygène (Br : $\Delta f' = -0{,}95$; $\Delta f'' = 1{,}4$; O : $\Delta f' = 0{,}0$; $\Delta f'' = 0{,}1$). On a ensuite procédé à des mesures d'intensités, au microdensitomètre, pour les 18 réflexions des strates *hk*0 et *hk*1 dont les différences sont les plus importantes. Avec les coordonnées du tableau I on obtient un accord satisfaisant entre les différences observées et calculées (*fig.* 1). Il faut donc considérer que la molécule a la structure représentée à la figure 2, symétrique par mirage de la structure adoptée précédemment ([1]). Elle est en accord avec celle de la *d*-fenchone utilisée par A. Rassat (Communication orale) pour la synthèse de ce composé.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

([1]) J. Berthou, Y. Brunel, A. Laurent, A. Rassat et C. Rérat, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 292.

([2]) F. H. Allen et D. Rogers, *Chemical Communications*, The Chemical Society, London, 22, 1966, p. 837.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude sur la structure cristallographique du composé* Nb Mn Ge. Note (*) de Mme **Jeanine Roy-Montreuil**, MM. **Bernard Deyris**, **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé Nb Mn Ge que nous avons signalé (1) être isotype de NbMnSi de structure Fe_2P ($P\bar{6}2m$) a été étudié quant à sa préparation, sa stabilité thermique, ses écarts de composition.

Préparation et étude de la stabilité thermique. — La préparation de NbMnGe s'effectue à partir des éléments de bonne pureté : 99,9 % pour le manganèse, 99,2 % pour le niobium, 99,999 % pour le germanium. Le mélange pulvérulent des trois éléments pris en proportion convenable est scellé sous vide dans une ampoule de silice. Il subit un premier traitement thermique à 700°C qui provoque un début de réaction et évite l'attaque de la silice par le manganèse lorsque la température est élevée au cours d'un deuxième chauffage à 850°. La préparation s'achève par une trempe à l'eau. Les rayons X indiquent la présence d'une phase unique; si les préparations sont effectuées à 900, 1000 et 1100°C, apparaît aux côtés de NbMnGe une autre phase dont l'importance croît avec la température.

Étude radiocristallographique du composé NbMnGe. — La phase NbMnGe est de symétrie hexagonale; elle a pour paramètres :

$$a = 6{,}540_5 \pm 0{,}001\ \text{Å},$$
$$c = 3{,}631 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

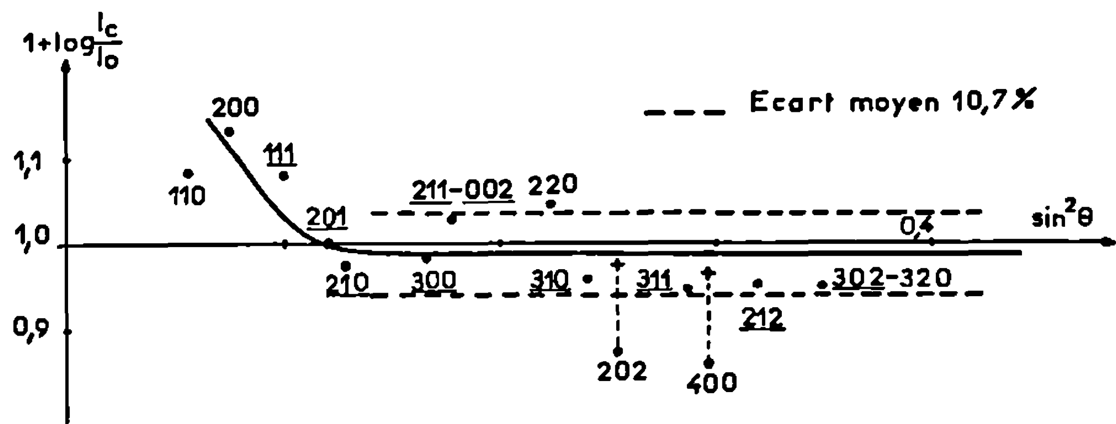
L'enregistrement des intensités de raies effectué sur un diffractomètre « Philips » type PW 1310/00 avec anticathode de cuivre a permis, par analogie avec NbMnSi, de fixer les positions atomiques (groupe d'espace $P\bar{6}2m$)

$$3\,\text{Mn}(f)\quad x_I\,0\,0,\quad 0\,x_I\,0,\quad x_I\,x_I\,0,$$
$$3\,\text{Nb}(g)\quad x_{II}\,0\,\tfrac{1}{2},\quad 0\,x_{II}\,\tfrac{1}{2},\quad x_{II}\,x_{II}\,\tfrac{1}{2},$$
$$2\,\text{Ge}(c)\quad \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0,\quad \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0,$$
$$1\,\text{Ge}(b)\quad 0\,0\,\tfrac{1}{2},$$

avec $x_I = 0{,}252$, $x_{II} = 0{,}582$.

Le tableau I indique la nature et le nombre des voisins des différents atomes. Le tableau II indique pour les différentes raies, les intensités observées et calculées, rapportées à l'intensité de la raie $20\bar{1}$ à qui

est attribuée la valeur 100. La courbe $1 + \log(I_c/I_0) = f(\sin^2\theta)$ est sensiblement une droite (*fig.*).



L'écart moyen des raies fortes est de 6,5 %.

En admettant pour les raies faibles une correction de 20 % (+) l'ensemble présente une bonne cohérence. Les indices des raies fortes ont été soulignées. Il est impossible de mesurer séparément les intensités des raies 211-002 et 302-320.

TABLEAU I.

Mn	2 Mn......	2,855 Å	Nb	4 Nb......	3,400 Å	Ge_I	3 Mn.....	2,489 Å
	2 Nb......	2,820		2 Mn......	2,820		6 Nb.....	2,674
	4 Nb......	2,997		4 Mn......	2,997			
	2 Ge_I......	2,489		1 Ge_{II}.....	2,734	Ge_{II}	6 Mn.....	2,452
	2 Ge_{II}.....	2,452		4 Ge_I......	2,674		3 Nb.....	2,734

TABLEAU II.

h k l.	I_{obs}.	I_{calc}.	h k l.	I_{obs}.	I_{calc}.
1 0 0	∼0	0,85	3 0 1	∼0	0,4
0 0 1	∼0	0,95	2 2 0	5,3	5,9
1 1 0	4,5	5,45	1 1 2	∼0	1,3
1 0 1	∼0	0,6	3 1 0	13,5	12,3
2 0 0	9	12,1	2 0 2	5	3,75
1 1 1	71	86,0	2 2 1	∼0	1,55
2 0 1	100	100	3 1 1	19	16,8
2 1 0	42	39,4	4 0 0	2,9	2,1
3 0 0	26	25,1	2 1 2	18,7	16,8
2 1 1 / 0 0 2	41,9	{19,7 / 25} 44,7	4 0 1	∼0	0,1
1 0 2	∼0	0,09	3 0 2 / 3 2 0	17,1	{14,15 / 1,15} 15,30

Les intensités des raies très faibles (< 2) n'ont pas été mesurées, les valeurs obtenues étant trop imprécises. L'intensité observée est alors notée ∼0.

ÉTUDE DE LA STŒCHIOMÉTRIE DU COMPOSÉ. — L'étude d'un ensemble de huit produits de composition voisine de NbMnGe montre l'existence de légers écarts de composition stœchiométrique (Tableau III).

TABLEAU III.

Proportions atomiques (%).				
Nb.	Mn.	Ge.	a (Å).	c (Å).
30	36,66	33,33	$6,537_5 \pm 0,001$	$3,633_5 \pm 0,002$
36,66	30	33,33	$6,543_5 \pm 0,001$	$3,633_5 \pm 0,002$
33,87	33,87	32,25	$6,542_5 \pm 0,001$	$3,629_5 \pm 0,002$

La variation des proportions relatives de manganèse et niobium pour un taux de germanium de 33,33 % at. laisse constant le paramètre c, dans la limite de la précision des mesures, alors que le paramètre a augmente légèrement avec le titre de niobium. Le défaut de germanium n'entraîne pas de variations appréciables ni pour a, ni pour c.

Une étude est actuellement en cours pour délimiter exactement le domaine d'homogénéité autour de la composition NbMnGe et pour déterminer s'il y a apparition de lacunes ou si le niobium et le manganèse occupent indifféremment les deux types de sites métalliques de la structure Fe_2P.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) J. ROY-MONTREUIL, B. DEYRIS, R. FRUCHART et A. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay et Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S. de Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes de l'acide hydrazine-di-acétique avec les les terres rares. Application aux séparations par échanges d'ions.* Note (*) de M[lle] OON KYOUNG MINN et M. JEAN LORIERS, présentée par M. Georges Champetier.

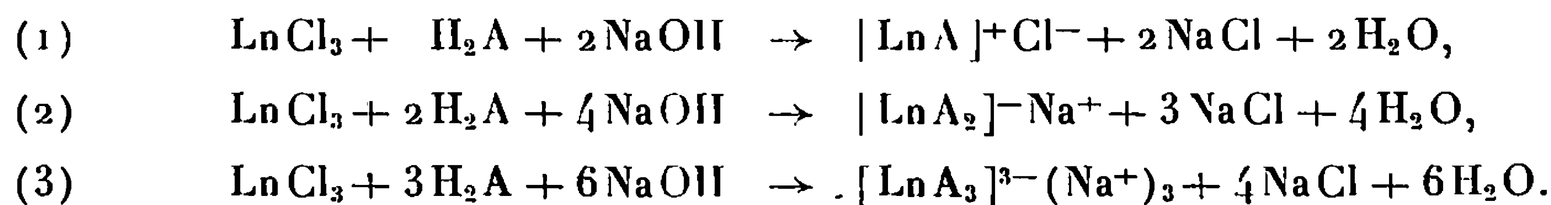
L'acide hydrazine-di-acétique (hda) forme avec les ions Ln^{3+} de terres rares et d'yttrium des complexes stables en milieu peu acide ou basique. Les courbes de titrage mettent en évidence les complexes 1 hda + 1 Ln, 2 hda + 1 Ln et 3 hda + 1 Ln, dont les domaines d'existence se situent dans les zones de pH de plus en plus élevées. Les différences de stabilité de ces complexes dans la série des lanthanides, et le comportement particulier de l'yttrium, permettent de réaliser des séparations efficaces sur colonnes de résine cationique échangeuse d'ions. Des résultats intéressants ont été obtenus, avec des solutions à 0,5 % d'acide hda, dans la séparation de mélanges de terres cériques (La + Pr + Nd), de terres yttriques (Gd + Tb + Dy + Ho + Er) et dans la purification de l'yttrium.

On sait que les acides amino-poly-acétiques forment avec les terres rares des complexes dont les propriétés peuvent être exploitées pour la séparation de ces éléments par échanges d'ions ([1]). Fitch et Russel ([2]) ont utilisé, dans ce but, l'acide hydrazine-di-acétique (hda), et ont, à cette occasion, étudié la nature des complexes (chélates) pouvant apparaître en fonction du pH, mais leurs conclusions sont contredites par R. C. Vickery ([3]). Nous avons repris ces travaux avec un acide préparé sur les indications de P. Souchay, par action de l'acide chloracétique (2 moles) sur l'hydrazine (1 mole).

Le titrage alcalimétrique de cet acide a été effectué par mesure du pH en fonction de la quantité de base ajoutée, à force ionique constante. A cet effet, nous utilisions des solutions 1.10^{-4} M/l en acide hda (100 cm^3) additionnées d'une solution de KCl 1 M/l (20 cm^3) et nous dosions par une solution de soude 0,1 N, en opérant sous azote, à température fixe (22°C). La courbe 1 obtenue met nettement en évidence les deux acidités du complexant, contrairement aux courbes données par Vickery; c'est pourquoi, nous préférons lui attribuer la formule symétrique $HOOC-CH_2-NH-NH-CH_2-COOH$ (*acide hydrazo-di-acétique*) plutôt que la formule $H_2N-N=(CH_2COOH)_2$ (*acide hydrazino-di-acétique*), donnée par d'autres auteurs [([3]), ([4]), ([5])]. Son point de fusion (175°C) est en outre assez différent de celui donné par Curtius et Hussong ([5]) : 166-167°C.

Nous avons également effectué le titrage de l'acide hda, en présence de lanthanides ou d'yttrium, ajoutés sous forme de solution de chlorure 10^{-3} M/l; les courbes des figures 1 et 2 représentent les variations du pH en fonction des équivalents *a* de base ajoutée par mole d'acide, d'une part pour différents rapports Ln^{3+}/hda avec une même terre rare (le néodyme), d'autre part pour différentes terres rares avec un même rapport Ln^{3+}/hda = 1. La comparaison avec la courbe 1 permet de déter-

miner la quantité de base Δa correspondant à l'acidité additionnelle libérée dans la formation des complexes. Si l'on admet la possibilité d'existence en solution des deux complexes $[LnA]^+$ et $[LnA_2]^-$ proposés par Fitch et Russel, et du complexe $[LnA_3]^{3-}$ retenu par Vickery, nous pouvons envisager les réactions de titrage suivantes :



$$(1)\qquad LnCl_3 + H_2A + 2NaOH \rightarrow [LnA]^+Cl^- + 2NaCl + 2H_2O,$$

$$(2)\qquad LnCl_3 + 2H_2A + 4NaOH \rightarrow [LnA_2]^-Na^+ + 3NaCl + 4H_2O,$$

$$(3)\qquad LnCl_3 + 3H_2A + 6NaOH \rightarrow [LnA_3]^{3-}(Na^+)_3 + 4NaCl + 6H_2O.$$

Ramenées à 1 mole de hda, ces trois réactions correspondent à une même quantité de base ajoutée $a = 2$, ce qui explique les inflexions qui appa-

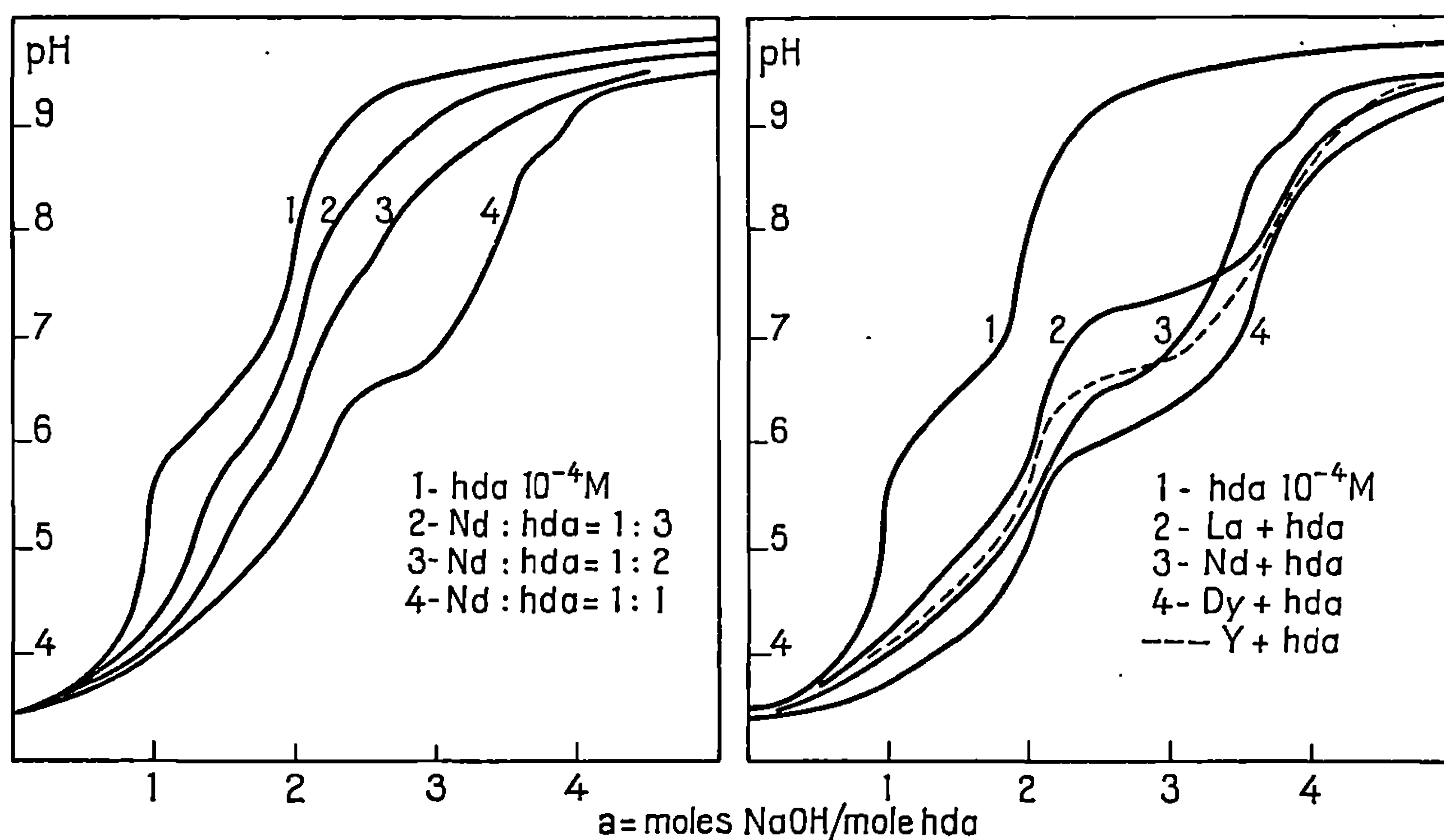


Fig. 1. Fig. 2.

raissent pour cette valeur de a sur les courbes de la figure 1, et les différences Δa observées par rapport au titrage de l'acide pur. Les courbes montrent également que les domaines d'existence des trois complexes se situent dans des zones de pH différentes, le complexe 1 : 1 existant en milieu acide, et les deux autres se formant successivement pour des pH plus élevés, de l'ordre de 6,3 et 7 pour Nd.

Les courbes de la figure 2 mettent en évidence des différences de stabilité importantes des complexes dans la série des lanthanides (représentés par la triade La-Nd-Dy), en particulier dans le domaine de pH compris entre 6 et 8 environ; l'yttrium, d'autre part, montre un comportement particulier : il se place au niveau des terres cériques dans la zone des pH acides, et retrouve sa place habituelle proche du dysprosium aux pH élevés; l'inter-

section des courbes du lanthane et du néodyme doit également être notée. Toutes ces anomalies peuvent être attribuées à la formation de complexes différents suivant les terres rares, dans des conditions de pH identiques. On peut considérer, en effet, que pour un mélange équimoléculaire de hda + Ln^{3+}, la transformation du complexe 1 : 1 se fait suivant les réactions :


(4) $[LnA]^{+}Cl^{-} + 1{,}5\,NaOH \rightarrow 1/2[LnA_2]^{-}Na^{+} + 1/2\,Ln(OH)_3 + NaCl,$


(5) $[LnA]^{+}Cl^{-} + 2\ NaOH \rightarrow 1/3[LnA_3]\ Na_3 + 2/3\,Ln(OH)_3 + NaCl.$

Un examen attentif des courbes montre que le complexe 1 : 2 (réaction 4, $a = 3{,}5$) se forme pour le néodyme et le dysprosium, tandis qu'avec le lanthane et l'yttrium, il semble qu'on passe directement au complexe 1 : 3 (réaction 5, $a = 4$).

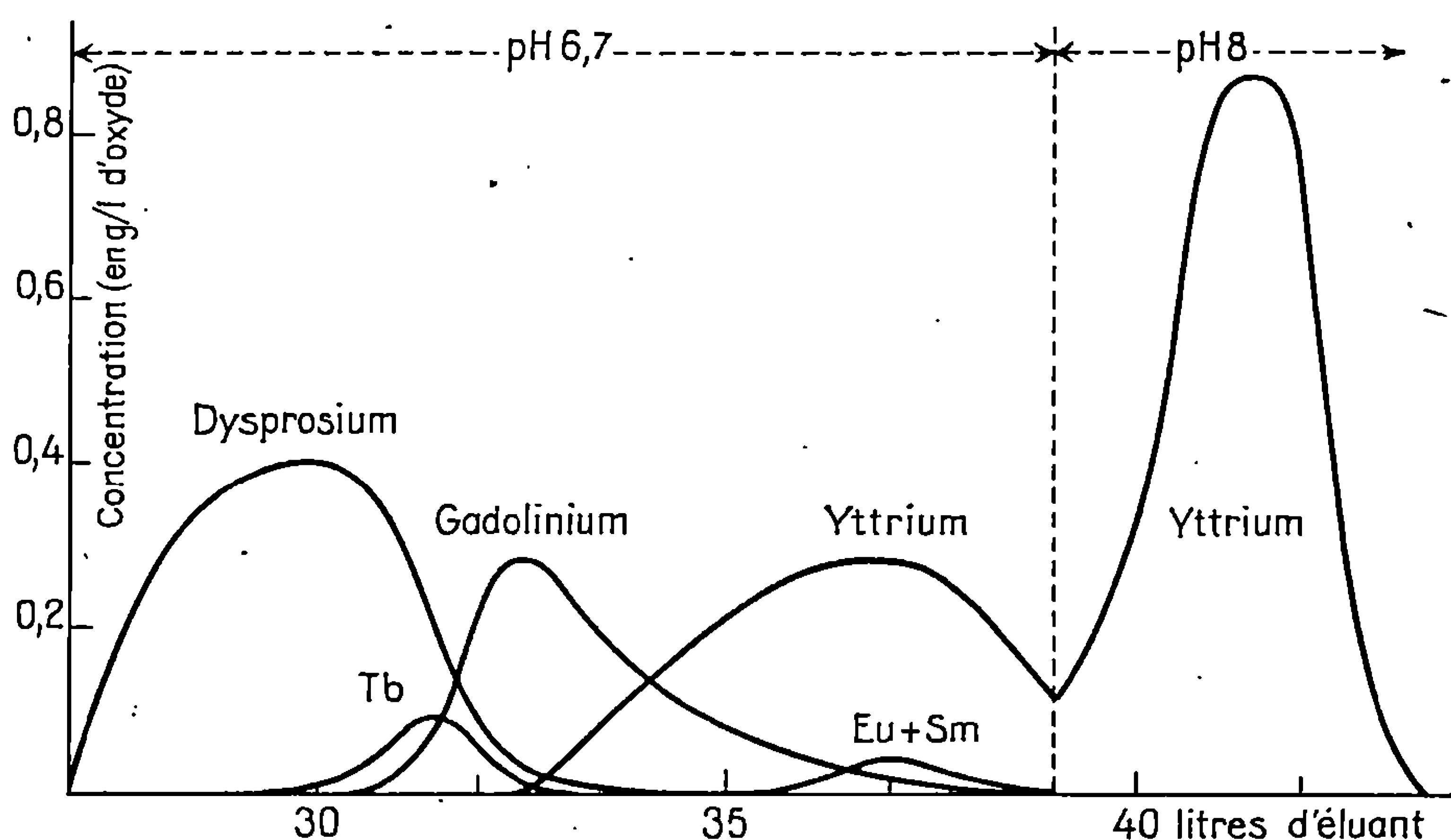


Fig. 3.

Les séparations par échanges d'ions ont été faites sur des colonnes de résine cationique « Dowex » de 90 cm de long et 3 cm de diamètre, permettant de traiter 5 à 10 g de terres rares. Le pH de la solution éluante (à 0,5 % d'acide hda) était ajusté par l'ammoniaque à une valeur choisie d'après les courbes précédentes. Par élution à pH 7,5 d'un mélange de terres cériques contenant 55 % de Nd et 40 % de Pr, nous avons pu isoler plus des 2/3 des constituants à un degré de pureté voisin de 99,8 %. Les mélanges riches en lanthane sont traités plus efficacement à des pH plus bas; cette constatation avait été faite par Fitch et Russel, mais les résultats de ces auteurs sont difficilement comparables aux nôtres, car ils utilisaient des solutions d'acide hda (0,5 %) tamponnées par des quantités importantes (1,5 %)

d'acétate d'ammonium, qui étaient peu favorables à la séparation Nd-Pr.

Nos séparations les plus intéressantes ont été réalisées sur des mélanges de terres yttriques (Dy 28 %, Tb 5 %, Gd 15 %, Sm + Eu 3 %) riches en yttrium (49,5 %). En exploitant le comportement particulier de cet élément qui se localise dans le groupe cérique aux pH < 7, nous avons pu l'isoler, avec un bon rendement, des lanthanides lourds (y compris le gadolinium), en procédant à l'élution à pH 5,0 pendant la phase de déplacement sur la colonne, puis à pH 6,7-6,8 jusqu'à élimination des terres yttriques et enfin à pH 8,0 pour l'extraction de l'yttrium. Le résultat d'une opération portant sur 7 g de mélange est résumé par la figure 3, où les quantités d'oxydes sont représentées en fonction des quantités d'éluant passées. L'analyse des fractions a été faite, après précipitation des terres rares par l'acide oxalique, calcination et remise en solution, par spectrométrie de fluorescence X, méthode qui permet un bon dosage des mélanges de lanthanides et d'yttrium.

En combinant les possibilités de l'acide hda avec celles d'un complexant tel que l'acide EDTA localisant l'yttrium au niveau du dysprosium, nous pensons qu'il est possible de mettre au point une méthode de production à grande échelle d'oxyde d'yttrium très pur, et c'est dans cette voie que nous poursuivons actuellement nos études.

(*) Séance du 18 décembre 1967

(1) J. Loriers et D. Carminati, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1328; J. Loriers, *Ibid.*, 240, 1955, p. 1537.

(2) F. T. Fitch et D. S. Russel, *Can. J. Chem.*, 29, 1951, p. 363; *Analyt. Chem.*, 23, 1951, p. 1469.

(3) R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, London, n° 4159, 1954, p. 385.

(4) J. R. Bailey et W. T. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 1747.

(5) Curtius et Hussong, *J. Prakt. Chem.*, 83, 1961, p. 271.

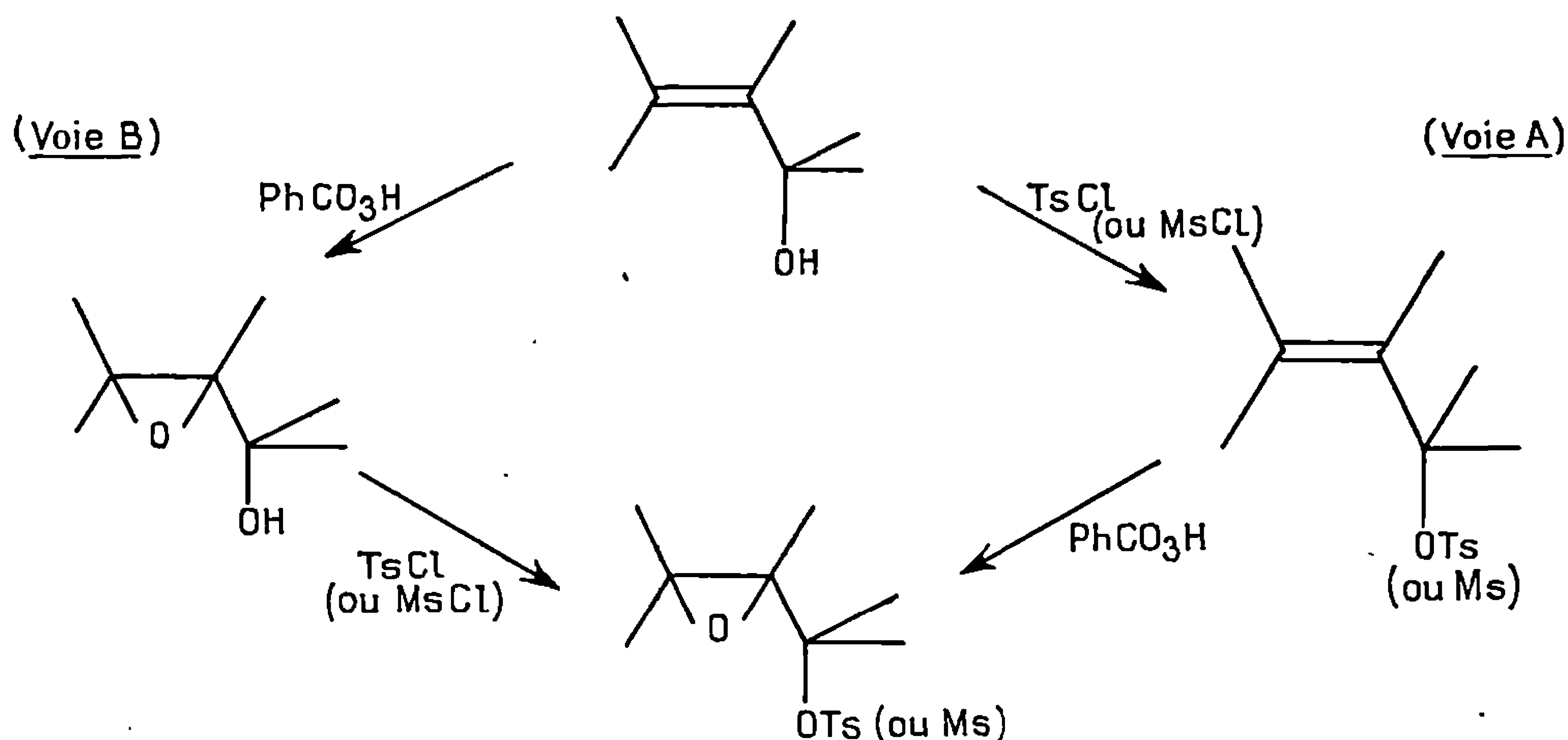
(*Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de sulfonates d'alcools éthyléniques et d'époxyalcools.* Note (*) de MM. **Pierre Chautemps, Jean-Louis Pierre** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation, selon deux voies, d'un certain nombre de mésylates et de tosylates d'alcools α, β-éthyléniques et d'α-époxyalcools est décrite; à l'exclusion du mésylate de l'alcool allylique, ce type de dérivé n'était pas connu.

Dans le cadre d'une étude concernant la participation d'un noyau oxiranique au sort d'un carbocation en α, nous avons été amenés à préparer un certain nombre de sulfonates d'époxyalcools. Il n'était en effet pas possible d'envisager la production du carbocation par action sur l'alcool de l'acide bromhydrique, ou par hydrolyse d'un halogénure, par suite de la très grande réactivité, du cycle époxydique, et il fallait des réactions plus douces, telles la solvolyse d'un sulfonate ou la désamination nitreuse d'une amine.

La préparation d'α-époxyamines primaires s'étant avérée impossible, nous avons choisi la première voie qui impliquait les conditions les plus douces.



La préparation de sulfonates d'α-époxyalcools pouvait, *a priori*, être réalisée selon les deux voies A et B. La voie A nécessitait la préparation préalable de sulfonates d'alcools α, β-éthyléniques, produits non décrits à notre connaissance lorsque débuta cette étude, et dont un seul exemple a été décrit depuis : le mésylate de l'alcool allylique ([1]). La voie B, non connue également, présentait le risque d'une ouverture du groupe époxyde, par l'acide *p*-toluène sulfonique.

Les esters sulfoniques (*p*-toluène ou méthane-sulfonates) peuvent être obtenus par différentes méthodes, la plus classique consistant en l'action

du chlorure de l'acide sulfonique sur l'alcool, en présence de pyridine, entre — 5 et + 20°C ([2]). On a également préparé des tosylates à partir de diazoalcanes et d'acide *p*-toluène sulfonique ([3]) ou encore, d'halogénures d'alcoyles et du *p*-toluène-sulfonate d'argent ([4]).

A. Sulfonates d'alcools éthyléniques (*cf.* tableau). — S'obtenant normalement pour des alcools β, γ ou γ, δ-éthyléniques, ceux des alcools α, β-éthyléniques ne sont pas connus, à l'exception récente du mésylate de l'alcool allylique ([1]) et les mêmes auteurs signalent n'avoir pu obtenir le mésylate du butène-2 ol-1 (explosion).

Nous en avons pour notre part, obtenu un certain nombre (*voir* plus loin). Ce sont des produits très fragiles, distillables, cependant, sous de très faibles pressions, mais sans qu'une légère décomposition puisse être évitée.

B. Sulfonates d'époxy-alcools (*cf.* tableau). — 1° *Époxydation des sulfonates d'alcools éthyléniques.* — Cette réaction est possible par l'acide *p*-nitroperbenzoïque, dans l'éther ou le chloroforme. Cependant, cette voie est assez peu intéressante car la séparation du sulfonate (huileux ou cristallisé) et de l'acide *p*-nitrobenzoïque formé est souvent malaisée. Elle nécessite de nombreuses recristallisations fractionnées ou dissolutions sélectives dans des solvants appropriés. Le rendement ne dépasse pas 40 % même avec des temps de réaction de plusieurs jours.

Dérivé.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	n_D^{20}.
$CH_2=CH-CH_2-OTs$	110/0,17	Liq.	1,5203
$CH_2=CH-CH_2-OMs$	59/1	»	1,4406
$CH_3-CH=CH-CH_2-OTs$	–	Décomposé	Solide
$(CH_3)_2C=CH-CH(OTs)-CH_3$	–	»	»
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-OTs$	231/760 (décomposé)	Liq.	1,5146
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-OTs$	–	78	Solide
$CH_2-CH-CH_2-OTs$ (époxy, \O/ entre C1 et C2)	190/0,3	35,5	1,5275 à 36°
$CH_2-CH-CH_2-OMs$ (époxy, \O/ entre C1 et C2)	120–125/0,2	Liq.	1,4483
$CH_3-CH-CH-CH_2-OMs$ (époxy, \O/ entre C2 et C3)	128–130/0,18	»	1,4454
$CH_3-CH-CH-CH_2-OTs$ (époxy, \O/ entre C2 et C3)	–	47	Solide
$(CH_3)_2C-CH-CH(OTs)-CH_3$ (époxy, \O/ entre C2 et C3)	–	86	»

2° *Estérification des époxyalcools.* — Les époxyalcools de départ ont été décrits ([5]). Cette vois s'est révélée beaucoup plus intéressante que la précédente.

L'estérification doit être effectuée dans un solvant inerte vis-à-vis de l'époxyde (toluène déthiophéné). D'autre part, nous avons employé la triéthylamine de préférence à la pyridine, car, au sein de cette dernière, on a fréquemment observé des réactions de polymérisation par ouverture du cycle époxydique. La réaction, assez facile si l'alcool est primaire, nécessite un temps de réaction de plusieurs jours avec un alcool secondaire, et n'a pas lieu avec un alcool tertiaire. Dans le cas des alcools secondaires, le rendement demeure très faible (10 %) à cause d'une importante formation de goudrons.

C. Mode opératoire type. — L'alcool (époxyde ou éthylénique) fraîchement préparé (0,1 mole) et la triéthylamine *anhydre* (0,1 mole) sont mis en solution dans du toluène déthiophéné à — 5°C.

On ajoute alors, en une heure, 0,16 mole de chlorure de sulfonyle (la température ne doit pas dépasser 10°C) et agite 3 h.

On filtre (chlorhydrate de triéthylamine) puis on agite le filtrat à 0° pendant une durée de 4 h à 3 jours, suivant les cas. On filtre de nouveau le chlorhydrate de triéthylamine formé, on élimine le solvant sous vide et, sans hydrolyser, on distille rapidement sous 1 mm environ, ou recristallise. En cas de distillation lente, on observe une décomposition à caractère explosif.

Les analyses centésimales sont satisfaisantes, et les structures attribuées sont en accord avec les spectres infrarouges et R. M. N.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) R. F. Hudson et R. J. Withey, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 237.
(2) R. S. Tipson, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 235.
(3) A. Ledwith et D. G. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 508.
(4) W. D. Emmons et A. F. Ferris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2257.
(5) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3819.

*(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Grenoble,
Domaine Universitaire, Saint-Martin-d'Hères, Isère.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'éthyl-lithium sur les diméthyl-pyrazines.* Note (*) de MM. **Jacques Gelas** et **René Rambaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'éthyl-lithium sur les diméthyl-pyrazines conduit aux diméthyl-éthyl-pyrazines avec un rendement médiocre en raison de la formation importante de sous-produits nombreux.
Les spectres infrarouges et de R. M. N. permettent de différencier les isomères.

Les trois diméthyl-pyrazines : DMP-2.3, DMP-2.5, DMP-2.6 sont des composés commerciaux; cependant, le prix de vente de la première est si élevé que sa préparation au laboratoire est indispensable pour des raisons économiques. Nous avons repris la synthèse de Gabriel ([1]) en y apportant quelques modifications dont certaines sont dues à Spoerri ([2]).

L'action d'organo-lithiens sur les alcoyl-pyrazines a fait l'objet de fort peu de travaux; seuls Klein et Spoerri ([3]) semblent l'avoir tentée avec succès. L'action de l'éthyl-lithium sur les DMP nous a permis d'accéder aux trois diméthyl-éthyl-pyrazines : DM-2.3 E-5 P, DM-2.5 E-3 P, DM-2.6 E-3 P dont seule la seconde était, semble-t-il, connue jusqu'ici [([3]), ([4])]. Alors que les deux dernières sont obtenues avec un rendement variant entre 20 et 30 %, la première n'a pu être isolée que par C. P. V. préparative et avec un rendement de 3 à 5 % seulement. L'action complexe du dérivé lithien semble, en particulier, conduire à des pyrazines plus alcoylées que prévu, la formation de tels composés, en majorité indistillables, étant prépondérante au départ de la DMP-2.3. Nous avons pu isoler et, grâce à son spectre de R. M. N., reconnaître déjà parmi eux un mélange des diméthyl-2.5 diéthyl-3.6 et diméthyl-2.6 diéthyl-3.5 pyrazines (obtenu à partir d'un mélange de DMP-2.5 et DMP-2.6).

Constantes physiques.

	É (°C).	n_D^{24}.	d_4^{24}.
DM-2.3 E-5 P	(*)	1,4982	–
DM-2.5 E-3 P	$É_{11}$ 72-73	1,4945	0,973
	$É_{3}$ 64-65	–	–
DM-2.6 E-3 P	$É_{11}$ 72-73	1,4972	0,958
	$É_{2,5}$ 64-65	–	–

(*) Échantillon isolé par C. P. V. hors d'une fraction $É_{11}$ 60-80°.

Spectres infrarouges ([5]). — *Domaine* 2 800-3100 cm^{-1}. — Il correspond aux déformations des —CH— ainsi qu'aux vibrations du cycle et il permet de distinguer nettement les DMP des DMEP, sans être cependant très révélateur des différences existant entre chacun des isomères

des DMEP. Le tableau I mentionne en cm^{-1} les bandes d'absorption correspondantes (bandes fortes). (*a*) est le spectre de la DMP-2.6 cristallisée; (*b*) celui de la DMP-2.6 liquide, réalisé à 50°C.

TABLEAU I.

DMP-2,3.	DMP-2,5.	DMP-2,6.		DM-2,3 E-5 P.	DM-2,5 E-3 P.	DM-2,6 E-3 P.
		(a).	(q).			
3 051	3 085	3 025	3 041	3 047	3 049	3 048
2 996	3 008	2 992	2 985	–	–	–
2 955	2 967	2 962	2 965	2 976	2 981	2 980
2 928	2 931	2 933	2 929	2 931	2 940	2 940
2 882	2 862	2 855	2 855	2 880	2 880	2 880

Domaine 500-1000 cm^{-1}. — Il correspond aux « stretching » des —CH—; le tableau II rassemble les nombres d'ondes des bandes correspondantes [**ν** (chiffres gras) est une bande forte, *ν* (chiffres italiques) une moyenne et ν (chiffres didots) une faible; les bandes marquées d'une astéristique sont des épaulements situés dans les bandes qui les précèdent]. Ce domaine permet une nette distinction entre les différents isomères.

TABLEAU II.

985	–	–	–	**987**	–	–
–	–	975	972	–	–	**975**
968	**960**	–	–	**964**	**960**	**957 et 949**
–	936*	**934**	**933**	**932**	928	–
880	**880**	**889**	–	**900**	**893**	**695**
–	862*	866*	**862**	–	–	–
847	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	**797**	*804*	*801*
–	–	–	–	–	–	791*
–	–	–	–	786*	–	782*
–	–	–	–	–	765	–
–	–	**748**	**743**	–	–	–
–	**738**	–	–	**739**	**739**	**725**
720	–	*710*	*706*	*698*	*701*	*704*
–	–	–	–	*676*	–	–
–	–	–	–	610	*621*	–
–	–	565	*565*	571	574	*575*
540	–	–	–	551	558	–
–	–	–	–	527	–	535
–	–	–	–	505	510	511

SPECTRES DE R. M. N. (6). — Seuls les spectres de la DMP-2.5 (7) et, très récemment, celui de la DMP-2.3 (8) ont fait, à notre connaissance, l'objet de publication. Pour les DMP, les deux groupements méthyles donnent un seul signal, ainsi que les deux protons aromatiques. Ce sont seulement ces derniers qui permettent de différencier les isomères. Dans

TABLEAU III.

δ.10⁻⁶ pour	H singulet.	—CH_2— quadruplet.	—CH_3 singulet.	—CH_3 triplet.
DMP-2.3	8,15 (2)	–	2,42 (6)	–
DMP-2.5	8,20 (2)	–	2,42 (6)	–
DMP-2.6	8,13 (2)	–	2,42 (6)	–
DM-2.3 E-5 P	8,02 (1)	2,70 (2)	2,44 (6)	1,26 (3)
DM-2.5 E-3 P	8,01 (1)	2,71 (2)	2,43 (6)	1,23 (3)
DM-2.6 E-3 P	8,05 (1)	2,72 (2)	{ 2,43 (6) 2,40 }	1,23 (3)
DM-2.5 DE-3.6 P et DM-2.6 DE-3.5 P	–	2,70 (4)	2,43 (6)	1,23 (6)
TMP	8,03 (1)	–	2,42 (9)	–

l'unique cas de la DM-2.6 E-3 P on a noté un dédoublement apparent du signal correspondant aux deux groupements méthyles isolés. Nous avons ajouté dans le tableau III, à titre de comparaison, les valeurs trouvées pour un échantillon de triméthyl-pyrazine (TMP) préparé selon une autre méthode.

(*) Séance du 19 février 1968.

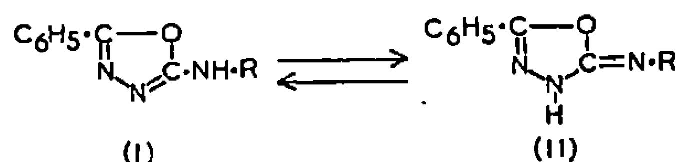
(1) S. GABRIEL et A. SONN, *Ber.*, 40, 1907, p. 4855.
(2) R. A. PAGES et P. E. SPOERRI, *J. Org. Chem.*, 1963, p. 1702.
(3) B. KLEIN et P. E. SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2949.
(4) C. STOEHR, *J. Pr.*, 2e série, 47, 1893, p. 439.
(5) Les spectres infrarouges des composés à l'état pur ont été réalisés sur un appareil « Cary 90 » grâce à M. Colombier et à Mlle Bourgoignon (Établissements Michelin).
(6) Appareil « Varian » A 60; solvant : CCl_4; référence interne : TMS.
(7) Catalogue « Varian » : spectre n° 459.
(8) I. FLAMENT et M. STOLL, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 1754.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand. Puy-de-Dôme.*)

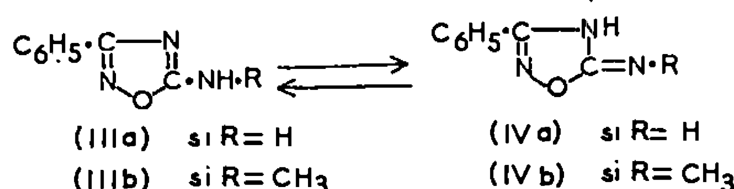
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phényl-3 amino- ou méthylamino-5 oxadiazole-1.2.4 ⇌ phényl-3 imino- ou méthylimino-5 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4.* Note (*) de MM. Henry Najer, Jacques Menin, Daniel Caillaux et Mlle Geneviève Pétry, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs comparent les spectres ultraviolets et infrarouges ainsi que les pKa du phényl-3 diméthylamino-5 oxadiazole-1.2.4 (V) d'une part, et de la phényl-3 méthyl-4 imino-5 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (VI) et de la phényl-3 méthyl-4 méthylimino-5 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (VII) d'autre part, à ceux des phényl-3 amino- ou méthylamino-5 oxadiazoles-1.2.4 ⇌ phényl-3 imino- ou méthylimino-5 Δ_2-oxadiazolines-1.2.4 (III *a*) ⇌ (IV *a*) et (III *b*) ⇌ (IV *b*). Ils constatent que dans l'équilibre tautomère (III) ⇌ (IV) la forme amino (III) prédomine. Ils en concluent que le fait de disposer les trois hétéroatomes du cycle en 1.2.4 au lieu de 1.3.4 [1], est sans influence sur cet équilibre.

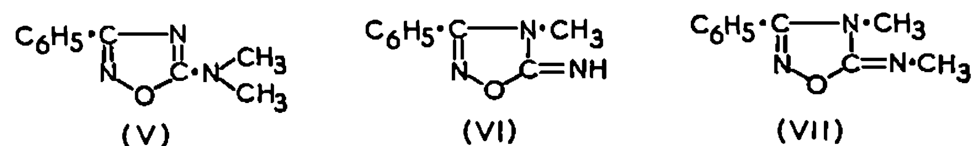
Nous avons récemment montré [1] que dans les équilibres tautomères : phényl-5 amino- ou alcoylamino-2 oxadiazoles-1.3.4 ⇌ phényl-5 imino- ou alcoylimino-2 Δ_4-oxadiazolines-1.3.4 (I) ⇌ (II), la forme amino (I) prédomine.



Afin de rechercher si l'équilibre prototropique (I) ⇌ (II) se trouve modifié lorsque les trois hétéroatomes du cycle occupent les positions 1.2.4, nous étudions dans la présente Note la tautomérie phényl-3 amino- ou méthylamino-5 oxadiazole-1.2.4 ⇌ phényl-3 imino- ou méthylimino-5 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (III) ⇌ (IV) (R = H ou CH_3).



Dans ce but, nous avons synthétisé trois substances modèles dont les structures sont irréfutables : le phényl-3 diméthylamino-5 oxadiazole-1.2.4 (V), la phényl-3 méthyl-4 imino-5 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (VI) et la phényl-3 méthyl-4 méthylimino-5 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (VII).



Cette étude a été récemment amorcée par M. Selim et M. Selim [2], qui ont préparé le composé modèle amino (V), mais ont échoué dans la synthèse des composés modèles imino (VI) et (VII).

Comme eux nous avons préparé les composés (III *a*) ⇌ (IV *a*) [F 153-154°; litt. [3] F 153-154°], (III *b*) ⇌ (IV *b*) [F 125°; litt. [2] F 128°] et (V)

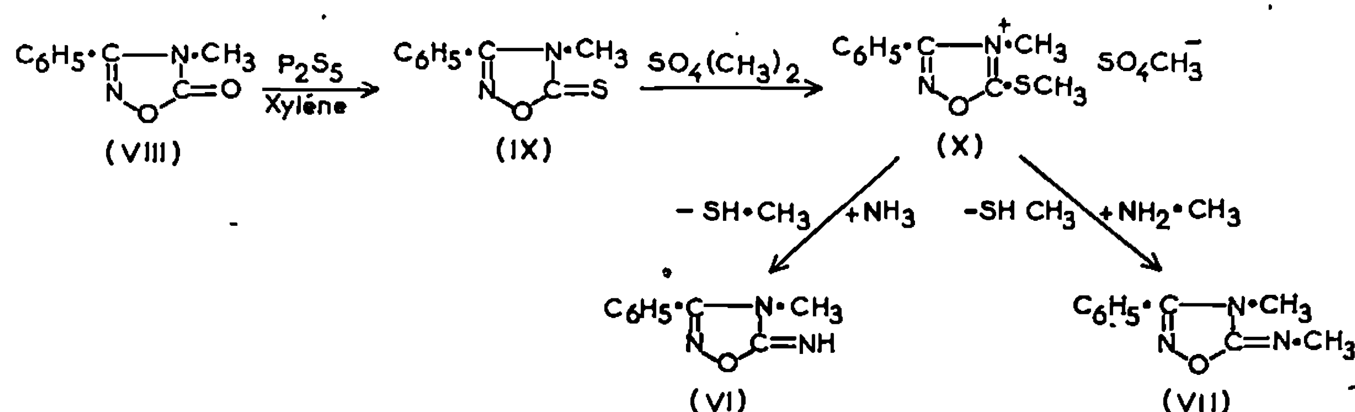
[F 59°; litt. ([2]) F 62°] en faisant réagir sur le phényl-3 chloro-5 oxadiazole-1.2.4 ([4]) respectivement : l'ammoniac en solution alcoolique, la méthylamine et la diméthylamine toutes deux en solution benzénique.

Quant aux composés modèles imino (VI) (F 105°; analyse : $C_9H_9N_3O$, calculé %, C 61,71; H 5,20; N 24,00; trouvé %, C 61,71; H 5,20; N 24,01) et (VII) (F 85°; analyse : $C_{10}H_{11}N_3O$, calculé %, C 63,49; H 5,82; N 22,22; trouvé %, C 63,21; H 5,96; N 22,16), nous les avons obtenus en faisant réagir à froid au sein du chlorure de méthylène, respectivement l'ammoniac et la méthylamine sur le sulfométhylate de phényl-3 méthyl-4 méthylmercapto-5 oxadiazolium-1.2.4 (X) [F 148-150°; analyse : $C_{11}H_{14}N_2O_5S_2$, calculé %, C 41,50; H 4,40; N 8,81; S 20,13; trouvé %, C 41,26; H 4,40; N 8,93; S 19,95).

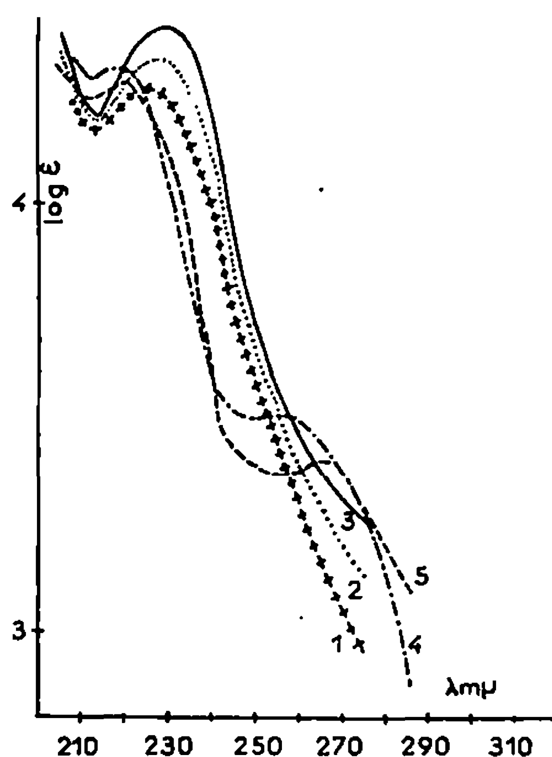
Pour préparer l'ammonium quaternaire (X) on traite, à froid et sans milieu intermédiaire, la phényl-3 méthyl-4 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 thione-5 (IX) (F 120°; analyse : $C_9H_8N_2OS$, calculé %, C 56,25; H 4,17; N 14,58; S 16,66; trouvé %, C 56,46; H 4,28; N 14,59; S 16,88), par un excès de sulfate de méthyle. La thione (IX) est obtenue en faisant réagir la phényl-3 méthyl-4 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 one-5 (VIII) ([5]) avec un excès de pentasulfure de phosphore au sein du xylène bouillant.

La structure des composés (VI) et (VII) a été établie en les hydrolysant, par l'acide chlorhydrique, en phényl-3 méthyl-4 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 one-5 (VIII).

La comparaison du spectre infrarouge ([6]) du composé modèle amino (V) à ceux des composés modèles imino (VI) et (VII), montre un abaissement de la vibration de valence C=N du composé (V) (1660 cm^{-1}), dont les doubles liaisons sont conjuguées, par rapport à celle des composés (VI) (1690 cm^{-1}) et (VII) (1720 cm^{-1}), dont les doubles liaisons ne le sont pas. Les spectres infrarouges des composés (III *a*) $\rightleftharpoons$ (IV *a*) (1675 cm^{-1}) et (III *b*) $\rightleftharpoons$ (IV *b*) (1665 cm^{-1}) présentent également un abaissement de la vibration de valence C=N. On peut donc présumer que les doubles liaisons de ces deux derniers composés sont également conjuguées, c'est-à-dire que la forme amino prédomine dans les équilibres (III *a*) $\rightleftharpoons$ (IV *a*) et (III *b*) $\rightleftharpoons$ (IV *b*).



L'examen des spectres ultraviolets ([7]) des composés (III *a*) $\rightleftharpoons$ (IV *a*), (III *b*) $\rightleftharpoons$ (IV *b*), (V), (VI) et (VII) renforce la présomption ci-dessus.



Spectres ultraviolets.

++++ 1 : phényl-3 amino-5 oxadiazole-1.2.4 (III *a*);
.... 2 : phényl-3 méthylamino-5 oxadiazole-1.2.4 (III *b*);
———— 3 : phényl-3 diméthylamino-5 oxadiazole-1.2.4 (V);
—·—·— 4 : phényl-3 méthyl-4 imino-2 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (VI);
- - - - - - 5 : phényl-3 méthyl-4 méthylimino-2 Δ_2-oxadiazoline-1.2.4 (VII).

En effet, les composés (III *a*) ⇌ (IV *a*) (λ_{max} = 226 mμ; ε = 18 200) et (III *b*) ⇌ (IV *b*) (λ_{max} = 227 mμ; ε = 20 900) possèdent des maximums d'absorption très voisins de celui du composé modèle amino (V) (λ_{max} = 228,5 mμ; ε = 24 600), surtout si l'on tient compte que la substitution des hydrogènes du groupement amino exocyclique, par des radicaux méthyle, provoque normalement [(1), (8) à (17)] un effet bathochrome de quelques millimicrons, alors que les composés modèles imino (VI) et (VII) possèdent des maximums d'absorption à respectivement 218,5 mμ (ε = 20 100) et à 219,5 mμ (ε = 17 900).

Enfin, la comparaison des pKa des composés (III *a*) ⇌ (IV *a*) (pKa — 0,25) (18), (III *b*) ⇌ (IV *b*) (pKa — 0,21) (18), à ceux des composés modèles amino (V) (pKa — 0,25) (18) et imino (VI) (pKa 5,95) (19) et (VII) (pKa 6,43) (19) confirme définitivement la prédominance de la forme amino (III).

En conséquence, dans l'équilibre tautomère (III) ⇌ (IV) la forme amino prédomine, au moins dans l'alcool et dans l'eau, et probablement dans le solide.

En conclusion, la forme amino prédomine dans les équilibres tautomères amino-5 oxadiazoles-1.2.4 ⇌ imino-5 Δ_2-oxadiazolines-1.2.4 (III) ⇌ (IV) comme dans ceux des amino-2 oxadiazoles-1.3.4 ⇌ imino-2 Δ_4-oxadiazolines-1.3.4 (I) ⇌ (II). Donc le fait de disposer les trois hétéroatomes du cycle en 1.2.4, au lieu de 1.3.4, est sans influence sur ces équilibres. Cette conclusion est également valable pour les isostères soufrés des

composés (I) ⇌ (II) et (III) ⇌ (IV), puisque la forme amino prédomine dans les équilibres amino-2 thiadiazoles-1.3.4 ⇌ imino-2 Δ_4-thiadiazolines-1.3.4 [20] et également dans les équilibres amino-5 thiadiazoles-1.2.4 ⇌ imino-5 Δ_2-thiadiazolines-1.2.4 [12].

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) H. Najer, J. Menin et J. F. Giudicelli, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4579.
(2) M. Selim et M. Selim, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1219.
(3) G. Ponzio, *Gazz. chim. Ital.*, 62, 1932, p. 854.
(4) T. Fujita, T. Fujii et A. Ide, *Yakugaku Zasshi*, 84 (11), 1964, p. 1061; *Chem. Abst.*, 62, 1965, p. 5270e.
(5) G. d'Alo, M. Perghem et P. Grunanger, *Ann. Chim.* (Italie), 53, 1963, p. 1405
(6) Les spectres infrarouges ont été enregistrés en phase solide (comprimés au KBr) au moyen d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 125 » à double réseau, muni d'un prisme en prémonochromateur.
(7) Les spectres ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman DK 2 A », dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur, les concentrations dans l'alcool étant comprises entre 2.10^{-4} M et 4.10^{-4} M.
(8) C. F. Howell, N. Q. Quinones et R. A. Hardy Jr, *J. Org. chem.*, 27, 1962, p. 1686.
(9) H. Najer, R. Giudicelli, J. Menin et J. Loiseau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.
(10) H. Najer, R. Giudicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.
(11) L. C. Anderson et N. V. Seeger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 340.
(12) J. Goerdeler, A. Huppertz et K. Wember, *Ber.*, 87, 1954, p. 68.
(13) G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 108; 1960, p. 242.
(14) M. Selim, M. Selim, O. Tetu, G. Drillien et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3527.
(15) D. J. Brown et L. N. Short, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 331.
(16) E. Lieber, J. Ramachandran, C. N. R. Rao et C. N. Pillai, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 563.
(17) A. Albert, *Heterocyclic Chemistry*, University of London, The Athlone Press, 1959, p. 325.
(18) Les mesures de pKa ont été effectuées dans l'échelle d'acidité d'Hammett sur un spectrophotomèrre « Beckman DK 2 A » à double faisceau, à la concentration de $4,5.10^{-5}$ M pour le composé (III *a*) ⇌ (IV *a*), $4,3.10^{-5}$ M pour le composé (III *b*) ⇌ (IV *b*) et $3,0.10^{-5}$ M pour le composé (V). Les solutions ont été préparées en diluant des solutions éthanoliques mères de concentrations respectives : $4,5.10^{-3}$ M, $4,3.10^{-3}$ M et $3,0.10^{-3}$ M, au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique de valeur H_0 connue (*voir* M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 12). L'épaisseur des cellules employées est de 1 cm, et les λ analytiques sont : 225 mμ pour le composé (III *a*) ⇌ (IV *a*), 226,5 mμ pour le composé (III *b*) ⇌ (IV *b*), 228,5 mμ pour le composé (V).
(19) Les mesures de pKa ont été effectuées sur un spectrophotomètre « Beckman DK 2 A », à double faisceau, à la concentration de $6,5.10^{-5}$ M pour le composé (VI) et $8,5.10^{-5}$ M pour le composé (VII). Les solutions ont été préparées, en amenant au pH désiré, des solutions éthanoliques mères, de concentrations respectives : $6,5.10^{-3}$ M et $8,5.10^{-3}$ M, à l'aide d'une salution aqueuse tamponnée. La force ionique de ces solutions a été rendue sensiblement constante par addition de chlorure de sodium. L'épaisseur des cellules employées est de 2 cm, et les λ analytiques sont de 260 mμ pour le composé (VI) et de 265 mμ pour le composé (VII).
(20) E. Testa, G. G. Gallo, F. Fava et G. Weber, *Gazz. chim. Ital.*, 88, 1958, p. 812.

(*Service de Recherches des Laboratoires Dausse,*
58, rue de la Glacière,
Paris, 13e.)

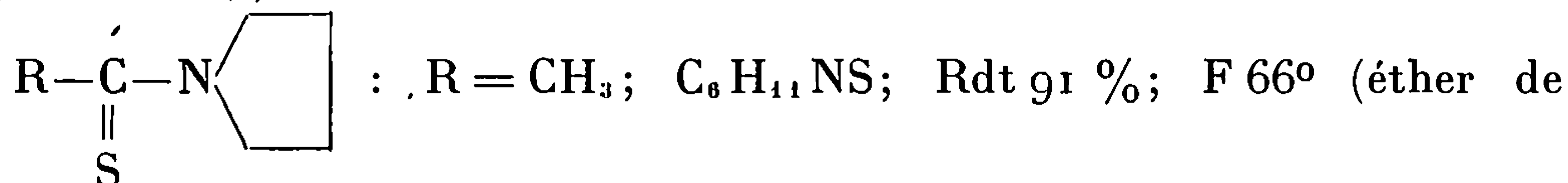
CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des thioesters de O-alcoyle : une nouvelle synthèse des Δ_2 thiazolines.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud**, **Robert C. Moreau** et **Pierre Fodor**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les thioesters de O-alcoyles réagissent normalement avec la pyrrolidine en conduisant aux thioacylpyrrolidines. Avec l'éthylène-imine et la méthyl-2 aziridine, ils fournissent des Δ_2-thiazolines. On démontre dans ce dernier cas, par voie chimique et par examen des spectres de résonance magnétique nucléaire que cette nouvelle synthèse conduit aux thiazolines disubstituées en 2 et en 4.

L'intérêt des thioesters de O-alcoyle pour la préparation des thioamides [(1), (2)] et des amidines (3) a déjà été mis en évidence dans plusieurs Notes.

Leur réactivité vis-à-vis de certaines amines hétérocycliques fait l'objet de celle-ci. On sait que la pipéridine réagit normalement pour donner des thioacylpipéridines (2); la pyrrolidine se comporte de même : après une nuit de contact à froid avec les thioesters de O-alcoyle les plus variés, elle est thioacylée avec d'excellents rendements.

Les thioamides aussi obtenus sont tous nouveaux, sauf la thioacétylpyrrolidine (4) :

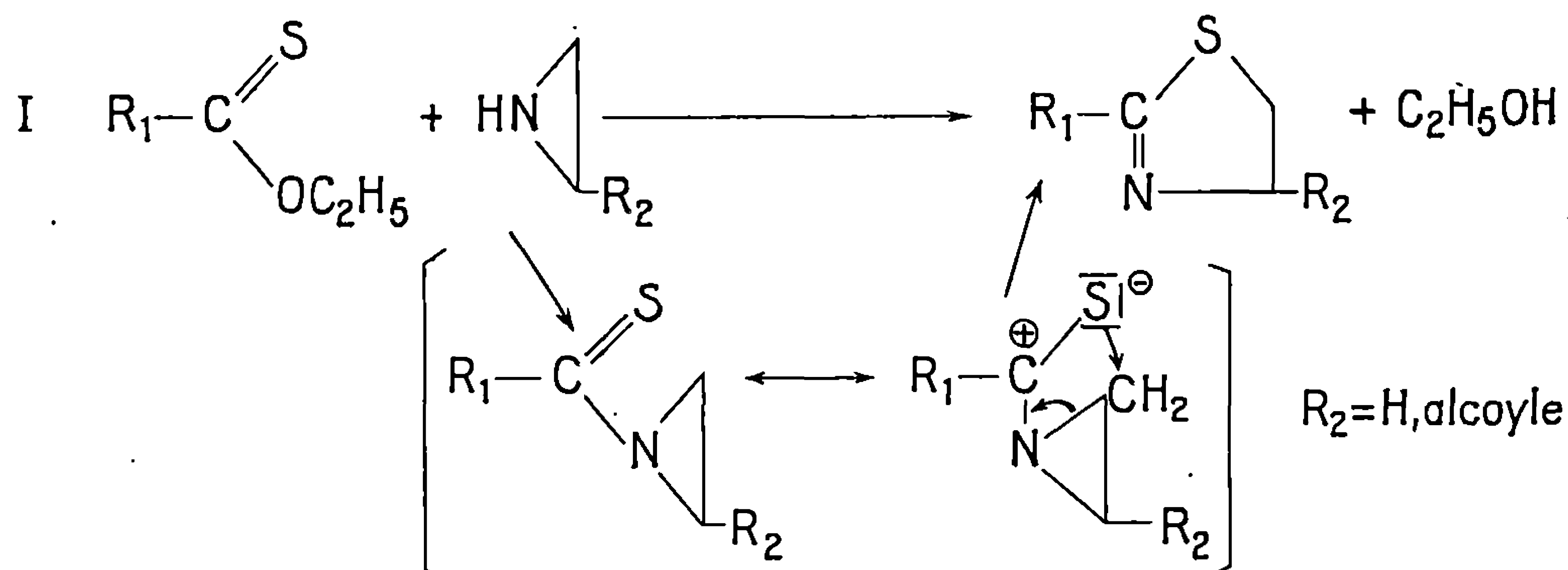


: R = CH_3; $C_6H_{11}NS$; Rdt 91 %; F 66° (éther de pétrole). R = CH_3CH_2; $C_7H_{13}NS$; Rdt 83 %; $\acute{E}_{0,01}$ 107°; huile jaune. R = i-C_4H_9; $C_9H_{17}NS$; Rdt 78 %; $\acute{E}_{0,01}$ 95°; huile jaune. R = n-C_5H_{11}; $C_{10}H_{19}NS$; Rdt 82 %; $\acute{E}_{0,01}$ 111-112°; huile jaune. R = C_6H_5; $C_{11}H_{13}NS$; Rdt 93 %; F 74°; cristaux jaunes (benzène-éther de pétrole). R = $C_6H_5CH_2$; $C_{12}H_{15}NS$; Rdt 95 %; F 75° (éthanol) cristaux blancs. R = α-naphtylméthyl; $C_{16}H_{17}NS$; Rdt 76 %; $\acute{E}_{0,05}$ 140°; F 111° (éthanol).

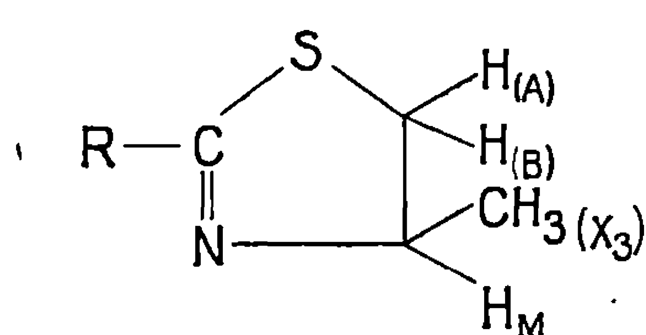
On pouvait prévoir qu'avec l'aziridine la réaction suivrait un autre cours. On sait, en effet, que les acylaziridines se transposent facilement par chauffage en oxazolines (5) et que le sulfure de carbone réagit avec l'aziridine pour conduire à la mercapto-2 thiazoline (6). Il n'est donc pas surprenant d'observer que les thioesters de O-alcoyles réagissent avec l'éthylène-imine pour conduire aux alcoyl-2 thiazolines selon (I).

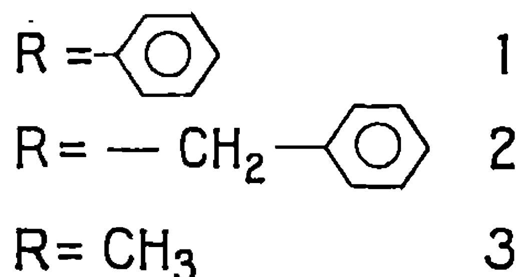
La réaction a lieu à froid et l'on peut penser, d'après ce qui a été vu plus haut, qu'elle fait intervenir une thioacylaziridine. Cet intermédiaire n'a cependant jamais pu être isolé. Le soufre, beaucoup plus nucléophile que l'oxygène dans les acylaziridines, est sans doute à l'origine de cette transposition spontanée. Il était intéressant de connaître l'emplacement du second substituant dans la thiazoline lorsqu'on oppose aux thioesters

une alcoyl-2 aziridine. L'effet + I de l'alcoyle dans le cycle aziridine, avec un empêchement stérique moindre, laissaient prévoir l'attaque nucléophile du méthylène par le soufre.



On constate, en effet, que les thiazolines obtenues sont bien disubstituées en 2 et 4 en étudiant les spectres de R. M. N. [8] des phényl-2 méthyl-4, benzyl-2 méthyl-4 et diméthyl-2.4 thiazolines.





Le spectre de 1 présente à 1,40 δ un doublet correspondant au groupe méthyle d'un enchaînement $CH—CH_3$. Le proton géminé apparaît à 4,68 δ sous la forme d'une figure analysable comme la partie M d'un système $ABMX_3$ dont les protons A et B résonnent comme deux quadruplets situés respectivement à 2,91 et 3,41 δ (J_{AB} = 10,5 c/s, J_{AM} = 7,75 c/s, J_{BM} = 8 c/s, J_{MX} = 6,5 c/s). Le spectre de 2 présente à 3,77 δ un doublet (2 protons), J ≃ 1,5 c/s dû au méthylène benzylique en 2, tandis que le spectre de 3 présente à 2,17 δ un doublet (3 protons), J ≃ 1,50 c/s dû au CH_3 en 2. Corrélativement, on observe dans ces spectres une complication croissante du signal donné par le proton M, qui établit l'existence d'un couplage homoallylique entre ce proton et ceux du substituant en C_2. Weinberger et Greenhalgh ayant montré qu'un tel couplage ne se produisait qu'avec les protons portés par le C_4, ceci établit la position du CH_3 [7]. D'autre part, la diméthyl-2.4 et le phényl-2 méthyl-4 thiazoline ont pu être déshydrogénées au moyen de chloranile et de l'eau oxygénée respectivement. Elles ont conduit aux thiazoles correspondants disubstitués en 2 et 4 déjà connus, ce qui établit chimiquement la position des substituants.

Ces produits ont fourni de bonnes analyses et l'on donne ci-après les propriétés de quelques Δ_2-thiazolines obtenues :

Éthyl-2 : C_5H_9NS; Rdt 69 %; $É_{13}$ 51°; n_D^{21} 1,5174; iodométhylate F 101°; picrate F 136°. Benzyl-2 : $C_{10}H_{11}NS$; Rdt 68 %; $É_{18}$ 153°; n_D^{22} 1,5881; iodométhylate F 176°. α-naphtylméthyl-2 : $C_{14}H_{13}NS$; Rdt 69 %; $É_{0,2}$ 165°; iodométhylate F 200°; picrate : 159°. Diméthyl-2.4 : C_5H_9NS; Rdt 65 %; $É_{13}$ 41°; n_D^{23} 1,4965; $d_{\text{eau à }4°}^{23}$ 1,006; picrate F 150° (éthanol). Benzyl-2 méthyl-4 : $C_{11}H_{13}NS$; Rdt 60 %; $É_{13}$ 141-143°; n_D^{23} 1,5636; $d_{\text{eau à }4°}^{21}$ 1,0767; picrate F 145° (éthanol). Phényl-2 méthyl-4 : $C_{10}H_{11}NS$; Rdt 70 %; $É_{12}$ 137-138°; n_D^{21} 1,5968; $d_{\text{eau à }4°}^{23}$ 1,1087; picrate F 130° (acétone).

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) P. Reynaud, R. C. Moreau et J.-P. Samama, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3623.
(2) P. Reynaud, R. C. Moreau et J.-P. Samama, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3628.
(3) P. Reynaud, R. C. Moreau et J.-C. Tétard, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 665.
(4) C. L. Levesque, U. S. P. n° 2.525.416, 1950.
(5) A. A. Goldberg et W. Kelly, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1919.
(6) S. Gabriel et R. Stelzner, *Ber.*, 28, 1895, p. 2931.
(7) M. A. Weinberger et R. Greenhalgh, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1038.
(8) Réalisés en solution dans le chloroforme deutéré sur un appareil Varian A-60, ils sont exprimés en δ (p. p. m.), le T. M. S. étant pris comme étalon interne, et ont été interprétés avec le concours de M. Michel Plat.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

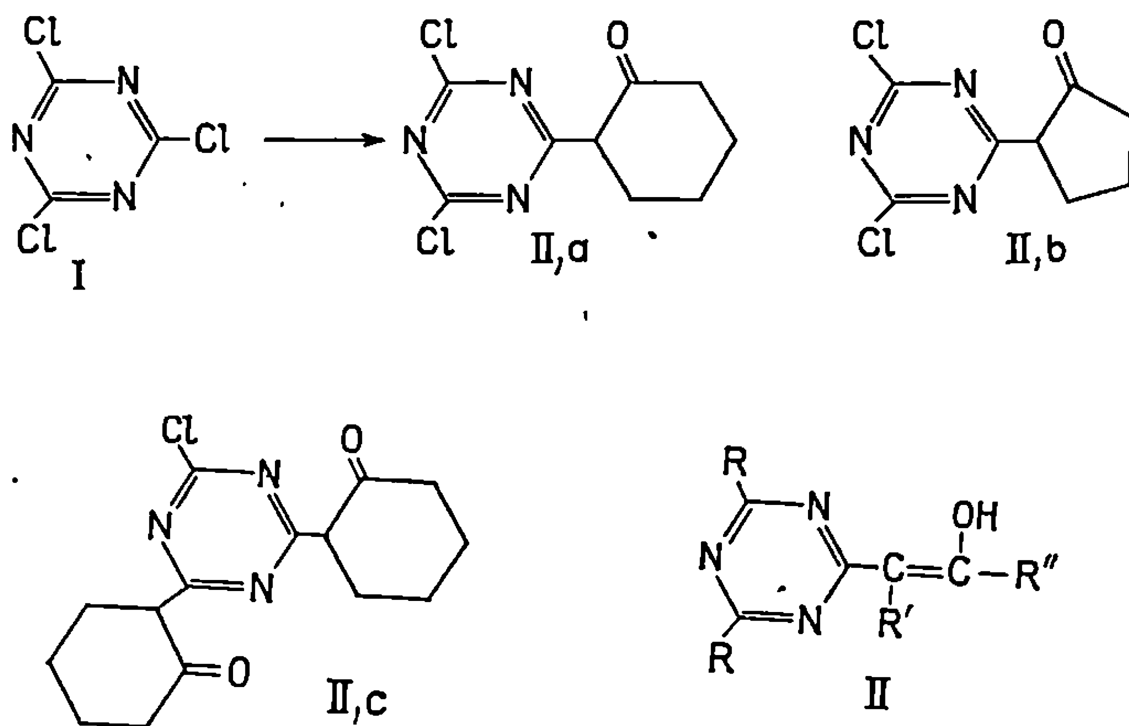
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de β-céto s-triazines.* Note (*) de Mme Yvonne Chrétien-Bessière et M. Henri Serne, transmise par M. Henri Normant.

Le chlorure de cyanuryle (I) réagit sur les énamines en donnant des β-céto *s*-triazines (II). L'étude spectroscopique de ces dérivés montre qu'ils sont, à température ordinaire, presque totalement sous forme énolique.

Jusqu'à présent, on connaît peu d'exemples de préparations de β-céto *s*-triazines : les synthèses décrites utilisent l'action d'un β-cétoester ou d'un chlorure d'acide β-cétonique sur un composé du type biguanide [(1) (2)].

Par la mobilité d'un des atomes de chlore, le chlorure de cyanuryle (I) présente des analogies avec les chlorures d'acides : on pouvait envisager la préparation de β-céto *s*-triazines (II) par action de (I) sur des énamines. Cette réaction n'avait été appliquée que dans un cas particulier, celui d'énamines hétérocycliques stables (indole) (3).

Selon la méthode décrite par Stork et coll. pour les chlorures d'acides (4), nous obtenons (II, *a*) et (II, *b*) par action sur (I) respectivement du pipéridino-1 cyclohexène-1 et du pipéridino-1 cyclopentène-1 en quantités équimoléculaires. En utilisant deux moles de pipéridino-1 cyclohexène-1 pour une mole de (I), nous obtenons (II, *c*). (II, *a*, *b*, *c*) sont des solides difficiles à purifier et à cristalliser.



(II, *a*) : F 109-110° (oxyde d'isopropyle).

Analyse : $C_9H_9N_3OCl_2$, M = 246,10; calculé %, C 43,92; H 3,69; N 17,07; O 6,50; Cl 28,82; trouvé %, C 44,15; H 3,67; N 17,03; O 6,69; Cl 28,72.

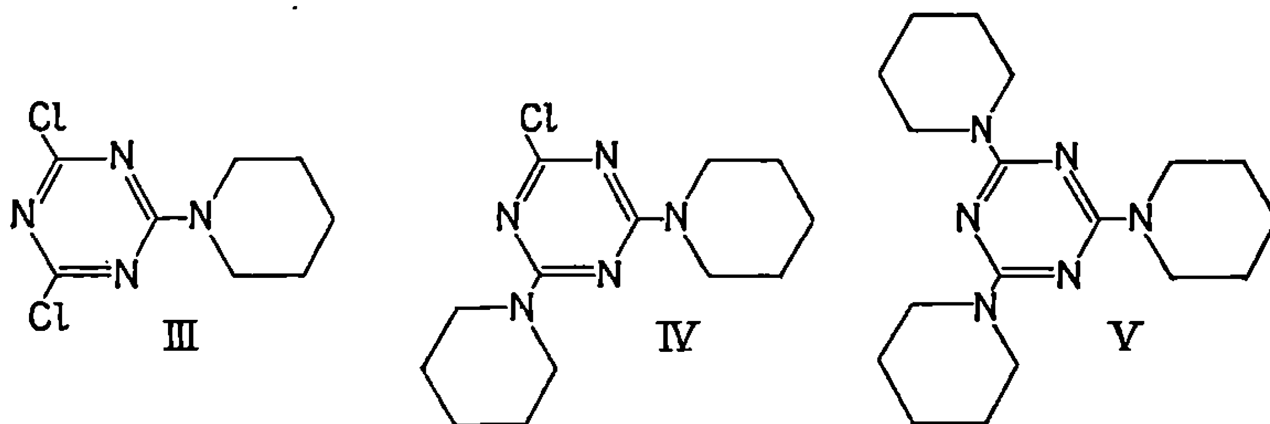
(II, *b*) : F 120° (oxyde d'isopropyle).

Analyse : $C_8H_7N_3OCl_2$, M = 232,07; calculé %, C 41,40; H 3,04; N 18,11; O 6,89; trouvé %, C 41,90; H 3,24; N 18,29; O 6,83.

(II, *c*) : F 198° (tétrachlorure de carbone).

Analyse : $C_{15}H_{18}N_3O_2Cl_2$, M = 307,77; calculé %, C 58,53; H 5,89; N 13,65; trouvé %, C 58,44; H 6,01; N 13,60.

Nous avons ensuite préparé ([5]) la pipéridino-2 dichloro-4.6 *s*-triazine (III) et la dipipéridino-2.4 chloro-6 *s*-triazine (IV). L'action du pipéridino-1 cyclohexène-1 sur (III) et (IV) a donné respectivement (IV) et (V), tripipéridino-2.4.6 *s*-triazine.



En fait, l'énamine ne réagit pas; mais au cours de l'hydrolyse, il y a substitution d'un atome de chlore par la pipéridine libérée.

Vis-à-vis des énamines, un atome de chlore de (I) réagit comme celui d'un chlorure d'acide; mais lorsqu'un ou deux atomes de chlore ont été substitués par des amines, les halogènes restants deviennent inertes dans cette réaction.

Cependant, d'après l'étude spectroscopique (infrarouge, ultraviolet, R. M. N.), les produits obtenus ne possèdent pas la structure cétonique indiquée (II, *a*, *b*, *c*).

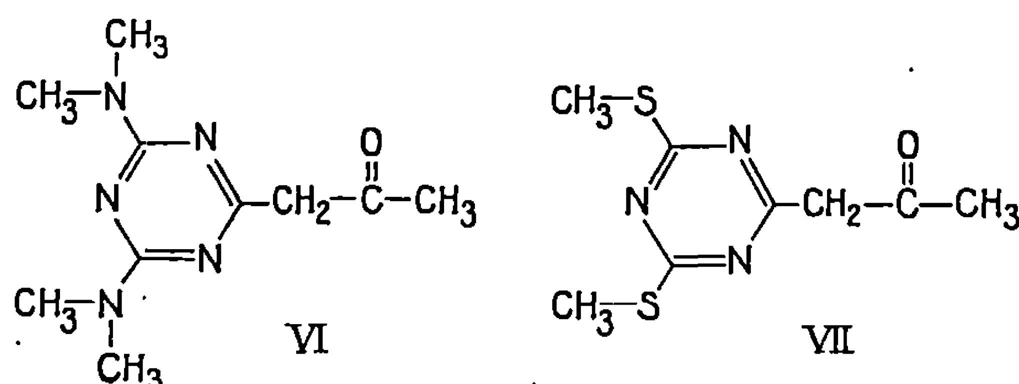
(II, *a*) : Spectre infrarouge : 1610 cm^{-1}, 1520 cm^{-1}.
 * R. M. N. : 2 CH_2 à $1{,}8.10^{-6}$; 2 CH_2 à $2{,}4.10^{-6}$.
 * ultraviolet : λ_{max} 330 mμ, ε 30 750.

(II, *b*) : Spectre infrarouge : 1610 cm^{-1}, 1520 cm^{-1}.
 * R. M. N. : 1 CH_2 à $2{,}1.10^{-6}$; 2 CH_2 à $2{,}7.10^{-6}$.
 * ultraviolet : λ_{max} 329 mμ, ε 39 440.

(II, *c*) : Spectre infrarouge : 1620 cm^{-1}, 1515 cm^{-1}.
 * R. M. N. : 4 CH_2 à $1{,}7.10^{-6}$; 4 CH_2 à $2{,}4.10^{-6}$.
 * ultraviolet : λ_{max} 331 mμ, ε 62 770.

Le spectre infrarouge de ces composés (II, *a*, *b*, *c*) ne comporte pas la bande cétonique attendue vers 1700 cm^{-1}. Dans leur spectre R. M. N., on ne trouve aucun pic pouvant correspondre à un C—H en α du noyau triazinique. L'intensité et la position des bandes en ultraviolet confirme l'absence de forme cétonique.

Ces résultats sont davantage en accord avec l'existence d'une forme énolique (II). Dans un produit tel que (VI), la présence en R. M. N. d'un proton éthylénique serait une vérification. Mais, l'acétone ne donnant pas d'énamine (aldolisation concurrente), il n'est pas possible de préparer (VI) par la méthode précédente, et nous l'avons obtenu par une voie très différente. Nous faisons réagir le chlorure de cyanuryle sur l'acétylcétone sodée dans l'éther à 0° [6]. Puis, par addition *in situ* de diméthylamine, les deux atomes de chlore restants sont substitués. Cette substitution s'accompagne de la rupture de l'acétylacétone fixée sur le noyau *s*-triazinique et du départ d'un groupe CH_3—CO [7].



L'étude spectroscopique de (VI) et d'un échantillon de (VII) [8] confirme les résultats trouvés pour (II, *a*, *b*, *c*).

(VI) : F 82° (éthanol-eau).

Analyse : $C_{10}H_{17}N_5O$, M = 223,28; calculé %, C 53,79; H 7,67; N 31,37; trouvé %, C 53,80; H 7,70; N 31,46.

Spectre infrarouge : 1650 cm^{-1}, 1550 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. : 1 CH_3 (en α du CO) à 1,9.10^{-6}; 4 CH_3 (groupes diméthylamino) à 3,1.10^{-6}; 1 proton à 5,0.10^{-6}; 1 proton (énol) à 14,4.10^{-6}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 232 mμ; ε 30 200; 274 mμ, ε 14 050; 324 mμ, ε 11 600.

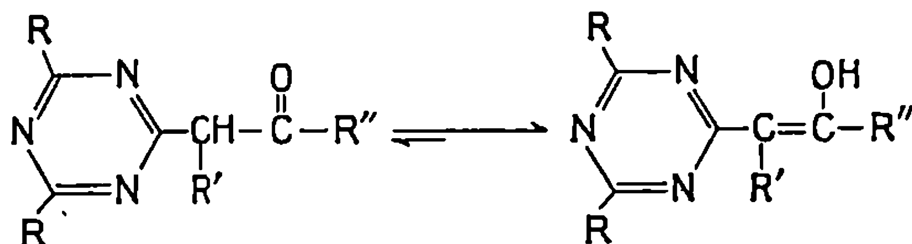
(VII) : Spectre infrarouge : 1630 cm^{-1}, 1480 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. : 1 CH^3 (en α du CO) à 2,1.10^{-6}; 2 CH_3 (groupes méthylthio) à 2,5.10^{-6}; 1 proton à 5,3.10^{-6}; 1 proton (énol) à 13,3.10^{-6}.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 259 m, ε 33 700; 310 mμ, ε 13 450.

On retrouve dans les spectres de (VI) à (VII) les mêmes caractéristiques que dans ceux de (II, *a*, *b*, *c*) : absence de bande cétonique vers 1700 cm^{-1} en infrarouge. Cependant, avec des solutions très concentrées, nous avons observé l'apparition d'une bande à 1715 cm^{-1}. Les spectres R. M. N. de (VI) et (VII) ne comportent pas de pic correspondant à un CH_2. On constate l'existence d'un proton éthylénique [5,0.10^{-6} pour (VI) et 5,3.10^{-6} pour (VII)] et d'un proton d'hydroxyle énolique [14,4.10^{-6} pour (VI) et 13,3.10^{-6} pour (VII)]. En chauffant à 55°, on voit apparaître un pic —CH_2— à 3,8.10^{-6}, permettant de conclure à la présence de 15 % de forme cétonique.

En conclusion, les β-céto *s*-triazines que nous avons préparées et étudiées sont, à température ordinaire, presque totalement énolisées.



(*) Séance du 3 janvier 1968.

([1]) A. K. Sen, N. K. Ray et U. P. Basu, *J. Sc. Ind. Research*, 11 B, 1952, p. 324.
([2]) H. Eilingsfeld et H. Scheuermann, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1874.
([3]) M. Coenen, *Ann.*, 633, 1959, p. 78.
([4]) G. Stork et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.
([5]) F. C. Schaefer et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2981.
([6]) W. Kolb, *J. Prakt. Chem.*, [2], 49, 1894, p. 90.
([7]) L. Bouveault et A. Bongert, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 701.
([8]) MM. Eilingsfeld et Scheuermann ([2]) nous ont procuré cet échantillon.

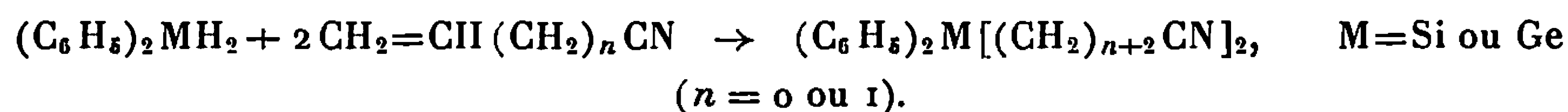
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C.N.R.S.,
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions comparées du diphénylgermane et du diphénylsilane sur l'acrylonitrile et le cyanure d'allyle.* Note (*) de

MM. **Pierre Mazerolles**, **Michel Lesbre** et **Jean-Pierre Lavergne**, présentée par M. Henri Normant.

Le diphénylgermane donne avec l'acrylonitrile et le cyanure d'allyle en présence d'AIBN des réactions d'addition radicalaires conduisant aux dinitriles attendus. Dans les mêmes conditions expérimentales le diphénylsilane est sans action mais, en présence d'acide chloroplatinique, on observe essentiellement des additions du type ionique et des réactions secondaires par β-élimination. Un dihydrure de germanium à fonction amine a été isolé par réduction du produit de clivage par le brome du diphényl bis-(cyano-3 propyl) germane.

En vue de préparer des diamines du type $H_2M[(CH_2)_nNH_2]_2$ nous avons été conduits à étudier la condensation du diphénylgermane et du diphénylsilane sur les nitriles à fonction éthylénique :



$$(C_6H_5)_2MH_2 + 2\,CH_2{=}CH(CH_2)_nCN \rightarrow (C_6H_5)_2M[(CH_2)_{n+2}CN]_2, \quad M{=}Si \text{ ou } Ge$$
$$(n = 0 \text{ ou } 1).$$

A. Réactions de condensation du diphénylgermane. — Il a été montré récemment ([1]) que les réactions d'addition des phénylgermanes sur la double liaison éthylénique et sur le groupe carbonyle des aldéhydes et cétones sont du type radicalaire et conduisent à des dérivés linéaires en présence d'initiateurs tels que les peroxydes.

Henry et Downey ([2]) ont réalisé, sans catalyseur, la cyanoéthylation du triphénylgermane avec un rendement de 83 % :



$$(C_6H_5)_3GeH + H_2C{=}CH{-}CN \xrightarrow{60^\circ} (C_6H_5)_3GeCH_2CH_2CN.$$

Nous avons réalisé les condensations du diphénylgermane en tube scellé en présence d'AIBN en utilisant un léger excès (10 %) de dinitrile éthylénique.

a. Sur l'acrylonitrile ($n = 0$). — La cyanoéthylation du diphénylgermane chauffé 60 h en tube scellé à 95° sur AIBN conduit à un mélange renfermant :

$(C_6H_5)_2GeH_2$ non transformé (É$_1$ 102°).....	10 %
$(C_6H_5)_2Ge(H)(CH_2)_2CN$ (É$_{0,03}$ 136°)........	33 »
$(C_6H_5)_2Ge[(CH_2)_2CN]_2$ (É$_{0,01}$ 203-205°).....	21 »
Polymères et télomères...................	36 »

Le dérivé de monoaddition peut être recyclé sur acrylonitrile, ce qui donne un rendement final de 26 % en dinitrile.

La structure purement linéaire de ces composés a été vérifiée par R. M. N. et spectrographie infrarouge.

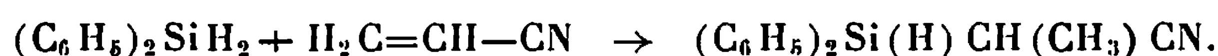
b. Sur le cyanure d'allyle ($n = 1$). — La condensation du diphénylgermane sur le cyanure d'allyle à 135° en tube scellé (48 h) en présence d'AIBN a donné le mélange suivant :

$(C_6H_5)_2GeH_2$ non transformé..............	5 %
$(C_6H_5)_2Ge(H)(CH_2)_3CN$ (É$_{0,05}$ 163°)........	35 »
$(C_6H_5)_2Ge[(CH_2)_3CN]_2$ (É$_{0,04}$ 226°)..........	50 »
Polymères et télomères..................	10 »

Après recyclage du mononitrile le rendement en dinitrile atteint 70 %.

B. RÉACTIONS DE CONDENSATION DU DIPHÉNYLSILANE. — Le comportement du diphénylsilane envers l'acrylonitrile et le cyanure d'allyle est très différent de celui du diphénylgermane. En l'absence de catalyseur ou en présence de générateurs de radicaux on n'observe pas de réaction : l'acide chloroplatinique, par contre, permet la condensation. Cette différence de réactivité semble due à la polarité plus accusée de la liaison $Si^{\delta+}—H^{\delta-}$ dans les silanes, qui favorise les réactions du type ionique.

a. Sur l'acrylonitrile ($n = 0$). — En présence d'acide chloroplatinique, Sultanov et Vdovin [3] obtiennent uniquement dans cette réaction le dérivé ramifié en α :



$$(C_6H_5)_2SiH_2 + H_2C=CH—CN \rightarrow (C_6H_5)_2Si(H)CH(CH_3)CN.$$

b. Sur le cyanure d'allyle ($n = 1$). — L'action du diphénylsilane sur le cyanure d'allyle est citée dans la littérature par Sultanov et Vdovin [3]. Ces auteurs ont obtenu le mononitrile linéaire $(C_6H_5)_2Si(H)(CH_2)_3CN$ avec un rendement de 14 %.

Nous avons repris cette réaction en opérant sous pression (tube scellé 48 h) en présence d'acide chloroplatinique. Les chromatogrammes et les spectres infrarouge et R. M. N. indiquent la présence de trois produits :

(A) le produit linéaire obtenu par les auteurs précités;

(B) le mononitrile à structure ramifiée $(C_6H_5)_2Si(H)CH(CH_3)CH_2CN$;

(C) en faible quantité, le composé $(C_6H_5)_2Si\begin{cases}(CH_2)_3CN\\ CH(CH_3)_2\end{cases}$

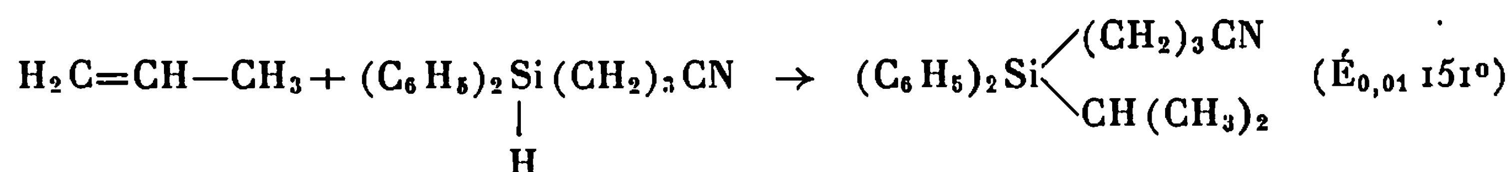
A l'ouverture des tubes on note, d'autre part, un fort dégagement gazeux (propène). Cette formation de propène peut s'interpréter par la décomposition du mononitrile ramifié (B). En effet, dans ce dérivé, la fonction nitrile se trouve en β de l'hétéroatome, ce qui rend possible une β-élimination :



$$(C_6H_5)_2Si(H)CH(CH_3)CH_2CN \rightarrow H_2C=CH—CH_3 + (C_6H_5)_2—Si(H)CN,$$

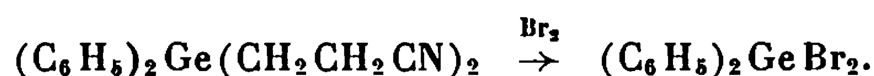
Speier et Webster ont cité une réaction de ce type dans l'addition de silanes sur des esters vinylacétiques [4].

De son côté, le composé (C) est produit par la réaction d'addition catalysée du propène sur le composé linéaire (A) :



Le recyclage du mononitrile sur le cyanure d'allyle en présence d'acide chloroplatinique, à pression ordinaire, conduit à une faible quantité de dinitrile attendu : $(C_6H_5)_2Si[(CH_2)_3CN]_2$ (Rdt 15 %) à côté d'une grosse fraction de polymères et télomères.

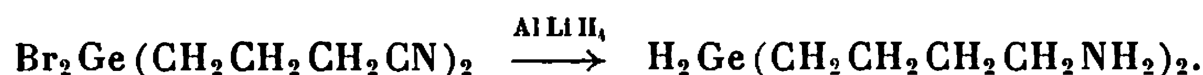
C. Action du brome sur les dinitriles germaniés. — Le brome en solution dans le bromure d'éthyle réagit lentement à —5° sur le diphényl-bis-(cyano-2 éthyl)germane; il y a clivage des deux liaisons Ge—C (aliphatique) et formation de dibromodiphénylgermane :



Dans les mêmes conditions expérimentales le brome clive préférentiellement les deux liaisons Ge—C (aromatique) du diphényl-bis-(cyano-3 propyl)germane :



L'action de $AlLiH_4$ en solution éthérée sur le dérivé précédent conduit à la diamine primaire :



Ce dérivé, qui est un liquide incolore très oxydable, a été caractérisé par ses spectres R. M. N. et infrarouge ($\nu_{Ge-H} = 2\,020\ cm^{-1}$).

Les constantes physiques et les analyses des nouveaux produits sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	C %. calc.	C %. tr.	H %. calc.	H %. tr.
$(C_6H_5)_2Ge(H)(CH_2)_2CN$.	136/0,01	1,5862	1,2472	63,91	63,92	5,36	5,55
$(C_6H_5)_2Ge(H)(CH_2)_3CN$.	163/0,05	1,5796	1,2105	64,94	65,00	5,86	5,80
$(C_6H_5)_2Ge[(CH_2)_2CN]_2$ . .	203/0,01	–	–	64,50	64,10	5,38	5,41
$(C_6H_5)_2Ge[(CH_2)_3CN]_2$ . .	226/0,04	F 55-56°	–	65,10	64,80	6,10	6,10
$(C_6H_5)_2Si[(CH_2)_3CN]_2$. . .	211/0,04	–	–	75,47	75,16	6,92	7,07
$H_2Ge[(CH_2)_4NH_2]_2$.	140/20	1,4988	1,1078	43,90	44,60	10,13	10,02

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) P. Rivière et J. Satge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4039.
(2) M. C. Henry et M. F. Downey, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2299.
(3) R. Sultanov et V. M. Vdovin, *Chemical Abstracts*, 63, 1965, p. 626 *d*.
(4) J. L. Speier, J. A. Webster et G. H. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 974.

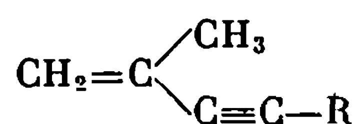
(*Laboratoire des Organométalliques, E. R. A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

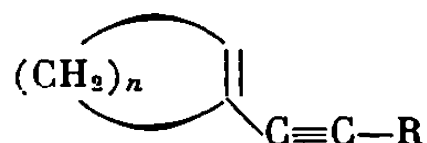
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition de diazoalcanes à des énynes conjugués.* Note (*) de Mme **Liliane Vo-Quang**, présentée par M. Henri Normant.

Le comportement des énynes dans les cycloadditions dipolaires-1.3 avec le diazométhane, le diphényldiazométhane et le diazoacétate d'éthyle est examiné. Les énynes vrais conduisent avec le diphényldiazométhane aux alcényldiphénylpyrazolénines (II), avec le diazométhane et le diazoacétate d'éthyle aux alcénylpyrazoles (III), accompagnés d'éthynylpyrazoline (IV) dans le cas du méthylbuténylne.

L'addition dipolaire-1.3 des diazoalcanes sur les doubles liaisons activées et les acétyléniques a subi un grand développement au cours des dernières années [(1), (2), (3)]. Le comportement des énynes dans ces réactions de cycloaddition est moins connu [(4), (5), (6)].

Nous avons entrepris une étude de la réactivité des énynes conjugués (I) diversement substitués et des diazoalcanes. Les premiers résultats concernent la réaction des énynes (I *a-f*) du diazométhane, du diphényldiazométhane et du diazoacétate d'éthyle.



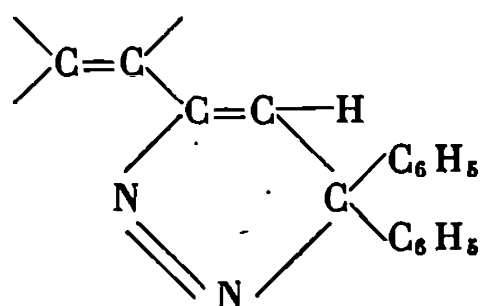


(I *a*) R = H
(I *b*) R = CH_3
(I *c*) R = C_6H_5

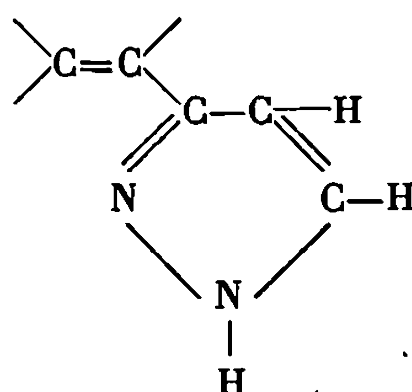
(I *d*) $n = 3$, R = H
(I *e*) $n = 4$, R = H
(I *f*) $n = 4$, R = CH_3

L'énype (I) dans l'éther (ou l'éther de pétrole) est traité par une solution éthérée du diazoalcane en excès (1,5 à 2 moles par mole), à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 10 à 15 jours.

Avec les énynes possédant un H acétylénique [(I *a*), (I *d*), (I *e*)], on observe toujours une cycloaddition du diazoalcane sur la triple liaison. Les alcynyldiphénylpyrazolénines (II) ont été isolés à partir du diphényldiazométhane [F (°C), Rdt %, (II *a*) : 140, 80; (II *d*) : 138, 49; (II *e*) : 135, 47]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bettinetti et coll. (6) :

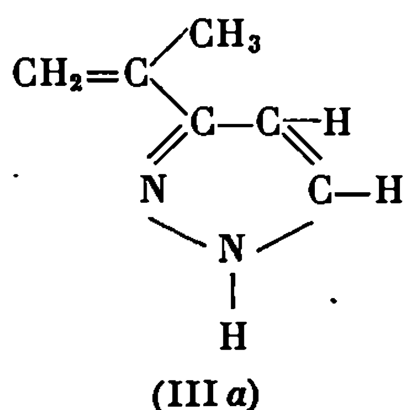


(II)

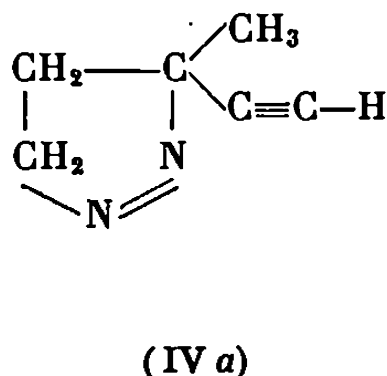


(III)

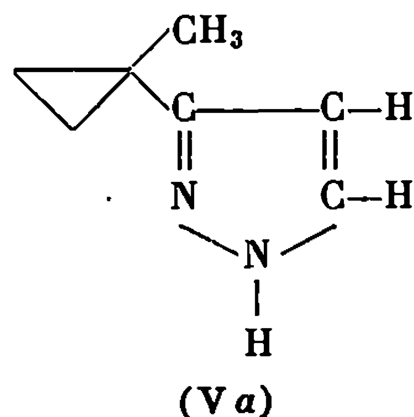
Le diazométhane conduit principalement aux alcénylpyrazoles (III) avec les mêmes énynes [(I *a*), (I *d*), (I *e*)] [É°C/mm, Rdt %, (III *a*) : 80/1, 50; (III *d*) : 130/2, 18; (III *e*) : 135/12, 25]. Dans le cas du méthyl-3 butène-2 yne (I *a*) on a pu isoler outre l'isopropénylpyrazole (III *a*), l'éthynylméthylpyrazoline [(IV *a*) : $É_{12}$ = 30°, Rdt 12 %] qui résulte de la cycloaddition du diazométhane sur la double liaison. Il se forme également le méthylcyclopropylpyrazole (V *a*) décelable dans le spectre de résonance magnétique nucléaire du mélange brut.



(III *a*)



(IV *a*)



(V *a*)

Le diazoacétate d'éthyle s'additionne de préférence sur la triple liaison du même ényne (I *a*) en donnant l'isopropényl-3 éthoxycarbonyl-5 pyrazole ($É_1$ = 160°, Rdt 49 % en 6 mois).

Les énynes substitués (I *b*), (I *f*) ne semblent pas réagir dans les conditions précédentes. Par contre, l'ényne phénylé (I *c*) fournit avec le diazométhane le méthyl-1 phényléthynyl-1 cyclopropane ($É_1$ = 78°, Rdt 56 %); le même composé a été préparé à l'aide du réactif de Simmons-Smith [7] (iodure de méthylène couple zinc-cuivre) avec un rendement de 20 %, faible pour ce genre de réaction [8].

Avec le diphényldiazométhane et le même ényne (I *c*), la diaddition simultanée a été observée. Le (méthyl-1 diphényl-2.2 cyclopropyl)-3 triphényl-4.5.5 pyrazolénine (F 110°, Rdt 40 %) isolé, pourrait provenir de la décomposition thermique de la diphénylpyrazoline correspondante.

Les structures proposées sont confirmées par l'examen de chaque composé en spectrométrie moléculaire. Les spectres infrarouges des diphénylpyrazolénines (II) présentent les bandes d'absorption : ν(N=N) : 1550 cm^{-1}; ν(C=C) : 1640-1645 cm^{-1} et pour (II *a*) δ(C=CH_2) : 900, 1800 cm^{-1} et en ultraviolet : λ_{max} (mμ) : 225-235; ε : 20 à 30.10^3. Les pyrazoles (III) sont caractérisés par les bandes d'absorption ν(N—H) : 3170-3200 cm^{-1}; ν(C=C) et ν(C=N) : 1650-1700 cm^{-1}. Les spectres de résonance magnétique nucléaire de ces composés, entièrement analysés, seront publiés ultérieurement.

Bien qu'il soit prématuré de généraliser, il semble que la triple liaison non substituée des énynes conjugués (I) soit meilleure dipolarophile pour le diazométhane et le diphényldiazométhane que la double liaison — qui, dans les systèmes étudiés est, soit intracyclique, soit méthylée — alors que

le phénomène inverse a été observé avec le vinylacétylène et le diazométhane ([4]).

(*) Séance du 19 février 1968.

([1]) R. HUISGEN, R. GRASHLEY et J. SAUER, *Cycloaddition reactions of alkenes* in *The Chemistry of Alkenes*, S. Patai, Interscience Publ., Wiley, London, 1964, p. 739-953.

([2]) R. HUISGEN, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 2, 1963, p. 565 et 1633.

([3]) R. HUISGEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3431.

([4]) A. T. TROSHCHENKO et A. A. PETROV, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 119, 1958, p. 292.

([5]) J. CASTANER, J. CASTELLS et J. PASCUAL, *Ann. Real. Soc. Espan. Fis. Quim.* (Madrid), série B, 55, 1959, p. 739; J. CASTELLS, R. MESTRES et J. PASCUAL, *Ibid.*, 60, 1964, p. 803.

([6]) G. F. BETTINETTI, G. DESIMONI et P. GRÜNANGER, *Gazz. Chim. Italiana*, 94, 1964, p. 91-108.

([7]) H. E. SIMMONS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5323; 81, 1958, p. 4256; 86, 1964, p. 1347.

([8]) L. VO-QUANG, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 950.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

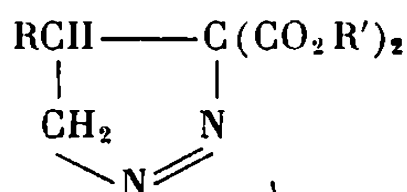
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazométhane sur quelques alkylidènes malonates. Thermolyse des pyrazolines-1 obtenues.* Note (*) de Mme **Renée Danion-Bougot** et M. **Robert Carrié**, transmise par M. Max Mousseron.

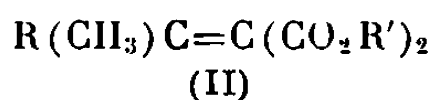
L'addition du diazométhane aux alkylidènes malonates conduit aux pyrazolines-1 attendues. Le produit de thermolyse de ces pyrazolines est un mélange de cyclopropane et de composés éthyléniques, dont les pourcentages relatifs sont déterminés par chromatographie et par R. M. N.

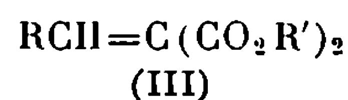
Les pyrazolines-1 diesters de formule (I) ont été étudiées dans un double but :

a. Apporter une contribution au mécanisme de la thermolyse des pyrazolines-1 portant une double substitution électrophile sur le carbone 3.

b. Obtenir les diesters éthyléniques de formule (II) nécessaires à d'autres synthèses et qui devraient normalement résulter de la thermolyse des composés (I) [(1), (2)] :







1° Les pyrazolines sont obtenues par addition du diazométhane aux diesters (III) dont la synthèse est réalisée à partir de l'aldéhyde et du

Tableau I.

		R...........	C_2H_5.	nC_3H_7.	nC_3H_7.	nC_4H_9.	nC_4H_9.
		R'..........	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.	CH_3.	C_2H_5.
É (°C/mm Hg)		....	86/5	96/3	104–106/4	116/9	138/13
U. V.	λ_M (mμ)	....	210	212	210	212	213
	ε_M (10^{-3})	....	7,8	7,0	9,8	10,1	10,2
I. R. (cm⁻¹).	ν(C=O)	....	1730	1735	1730	1730	1730
	ν(C=C)	....	1645	1645	1647	1643	1647
R. M. N. (δ.10⁻⁶).	—CH_2C=	....	2,27	2,24	2,24	2,26	2,26
	$CO_2\underline{CH_3}$ ou ($CO_2\underline{CH_2}CH_3$)		3,71 3,75	3,72 3,75	(4,16) (4,21)	3,70 3,73	(4,16) (4,21)
	—CH=	....	6,93	6,90	6,86	6,89	6,84

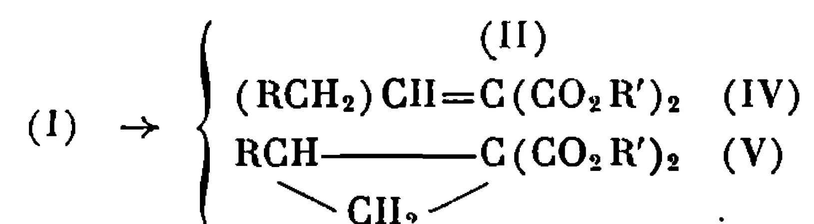
malonate correspondants, selon Cope (3). Les caractéristiques, U. V. (éthanol à 95°), I. R. (film liquide) et R. M. N. (solution dans CCl_4, référence interne T. M. S., 100 MHz) figurent au tableau I.

2° L'addition d'une quantité équimoléculaire de diazométhane aux diesters (III) en solution éthérée, à température ambiante, conduit aux pyrazolines (I) avec des rendements pratiquement quantitatifs. Durée de la réaction : 2 h. Ces pyrazolines sont des huiles relativement stables à température ambiante, dont les caractéristiques spectroscopiques figurent au tableau II.

TABLEAU II.

		R..........	C_2H_5.	nC_3H_7.	nC_3H_7.
		R'..........	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.
U. V.		λ_M (mμ)........	325	325	326
		ε_M........	220	171	209
I. R. (cm⁻¹).		ν(C=O)........	1743	1741	1740
		ν(N=N)........	1547	1547	1547
R. M. N. CCl_4 ($\delta . 10^{-6}$) (JHz).	$CO_2\underline{CH_3}$ ou ($CO_2\underline{CH_2}CH_3$)........		3,72 3,82	3,75 3,84	(4,20) (4,31)
	Protons cycliques	X........	2,49	2,59	2,59
		A........	4,78	4,83	4,80
		B........	4,13	4,08	4,05
		J_{AB}........	16,8	17,5	17
		$J_{AX} = J_{BX}$........	7,5	8	8

3° La thermolyse est réalisée dans le xylène à l'ébullition durant 5 h. Elle conduit au diester β-méthylé (II) et aux composés isomères (IV) et (V) :



Ces composés ont été identifiés et dosés par analyse chromatographique et spectroscopie R. M. N. Dans les trois cas, le diester β-méthylé est le produit principal de la réaction (55 à 60 %), mais la thermolyse s'accom-

TABLEAU III.

	R..........	C_2H_5.	nC_3H_7.	nC_3H_7.
	R'..........	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.
É (°C/mm Hg)........		112–114/15	122/16	136–138/17
U. V. (éthanol).	λ_M (mμ)........	219	221	224
	ε_M 10^{-3}........	8,2	9,3	10,5
I. R. (cm⁻¹).	ν(C=O)........	1730	1728	1728
	ν(C=C)........	1635	1633	1633
R. M. N. CCl_4 ($\delta . 10^{-6}$)	CH_3—C=........	2,03	2,01	2,02
	$CO_2\underline{CH_3}$ ou ($CO_2\underline{CH_2}CH_3$)........	3,67	3,68	(4,16)

pagne d'une migration du radical R sur le carbone 5 avec formation du diester (IV) (15 à 20 %). Dans tous les cas, on observe la formation de cyclopropane (V) (environ 25 %).

Les composés (II) et (V) ont été isolés par chromatographie préparative sur « Ucon Polar » ou « Carbowax ». Les caractéristiques spectroscopiques des diesters (II) figurent au tableau III.

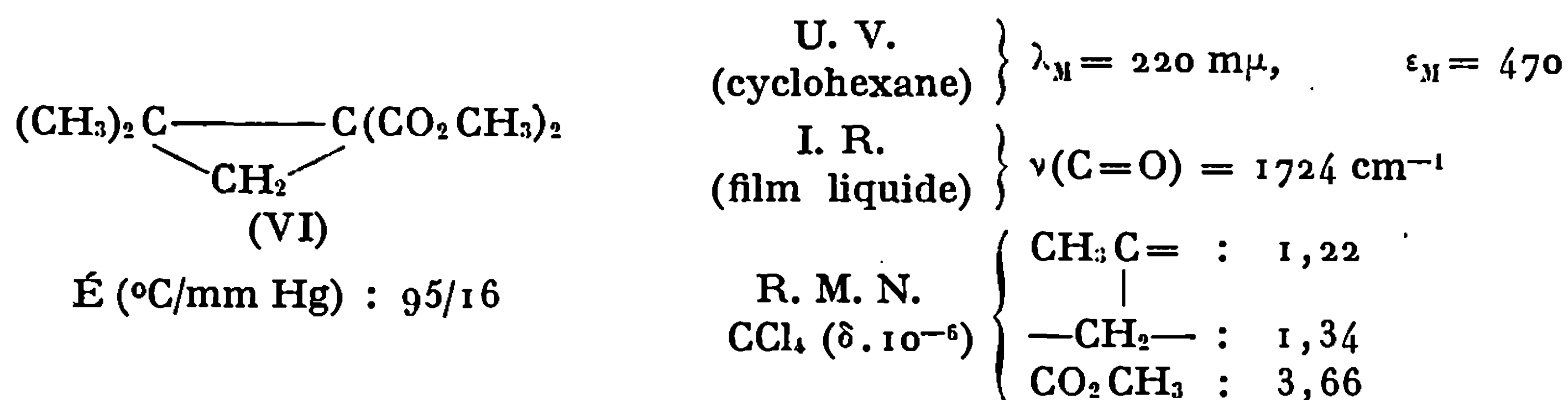
Le tableau IV résume les résultats relatifs aux cyclopropanes (V). Ils sont en accord avec les données récentes de la littérature ([4]). En R. M. N. le système ABX formé par les protons du cycle est analysé lorsque R = C_2H_5, et dans tous les cas les résultats de l'intégration des différentes régions du spectre correspondent à la structure proposée.

TABLEAU IV.

	R	C_2H_5.	$n C_3H_7$.	$n C_3H_7$.
	R'	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.
É (°C/mm Hg)		103-104/16	110/18	128/16
U. V. (cyclohexane).	λ_M (mμ)	214	214	212
	ε_M	734	558	760
I. R. (cm^{-1}) :	ν(C=O)	1730	1730	1725
R. M. N. CCl_4 ($\delta . 10^{-6}$).	$CO_2\underline{CH_3}$ ou ($CO_2\underline{CH_2}CH_3$)	3,64 3,66	3,65 3,68	(4,11) (4,15)
	R = C_2H_5 (système ABX)	$\delta_A = \delta_B$ = 1,23 δ_X = 1,74	J_{AB} = 15 Hz $J_{AX} = J_{BX}$ = 8 Hz	

Il n'est pas possible de séparer par distillation les différents constituants du mélange obtenu par thermolyse des pyrazolines (I). L'obtention des diesters (II) ne peut donc pas être envisagée par cette méthode.

4° Le premier terme de la série (II, R = CH_3) est obtenu facilement ([5]); la pyrazoline-1 correspondante est susceptible de conduire après thermolyse ([6]), au diester $C_2H_5(CH_3)$ C=C(CO_2R')$_2$. A côté de ce dernier (33 %), on obtient le cyclopropane (VI) dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :



Les constituants du mélange ne peuvent pas être séparés par distillation et ils ont été isolés par chromatographie préparative.

En conclusion, la thermolyse des pyrazolines-1 diesters ne peut pas constituer une méthode de préparation des diesters éthyléniques (II) β, β-disubstitués par deux radicaux aliphatiques. Cependant, les résultats

obtenus permettent de préciser l'influence de la nature de la double substitution activante portée par le carbone 3 d'une part sur la nature des produits obtenus, d'autre part sur leur pourcentage relatif. L'interprétation théorique de ces résultats sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) J. HAMELIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4776.
(2) K. VAN AUWERS et F. KŒNIG, *Ann. Chem.*, 496, 1932, p. 252.
(3) A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WYCKOFF et E. HARDENBERGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3452.
(4) S. R. LAN DOR et N. PUNJA, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 2495.
(5) S. WIDEQVIST, *Ark. Kemi*, 20 B, n° 7, 1945, p. 1; A. C. COPE et E. M. HANCOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2645 et 2901.
(6) J. HAMELIN et R. CARRIE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5545.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
1, *quai Dujardin, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

176670-68

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-SIXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1968



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1968

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétique et magnétooptique de quelques orthotitanates d'alcoyles.* Note (*) de Mme **Danièle Gervais**, MM. **Robert Choukroun**, **Jean-François Labarre** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

L'étude magnétique et magnétooptique d'un certain nombre d'orthotitanates d'alcoyles, monomères et associés, révèle que la liaison covalente titane-oxygène est douée à la fois d'un pouvoir rotatoire magnétique négatif et d'une susceptibilité paramagnétique de Van Vleck, ce qui parait confirmer l'hypothèse selon laquelle une relation directe existerait entre ces deux propriétés.

Il est connu depuis plus d'un siècle que le chlorure covalent de titane IV a des propriétés magnétooptiques singulières, en ce sens que, bien que diamagnétique, il présente un effet Faraday négatif; après avoir été vérifié à plusieurs reprises sur le liquide [(1), (2), (3)], ce fait l'a été également sur la vapeur (4). Le bromure, $TiBr_4$, est dans le même cas (5); mais, à notre connaissance, il n'y a pas jusqu'à présent d'autre exemple de molécule dépourvue d'électrons célibataires qui ait une rotation magnétique négative. Il existe toutefois encore un ion, l'ion permanganate, qui est dans le même cas (6) et les propriétés de celui-ci peuvent mettre sur la voie d'une explication du phénomène en ce sens que l'ion MnO_4^-, s'il a un moment magnétique de spin nul, présente un faible paramagnétisme indépendant de la température, c'est-à-dire un paramagnétisme de Van Vleck (7). Stone (8) a en effet montré que les modifications dans le champ magnétique des niveaux d'énergie fondamentaux et excités des orbitales moléculaires qui permettent de rendre compte dans ce cas du paramagnétisme de Van Vleck peuvent aussi être responsables de l'apparition, à côté de la rotation diamagnétique universelle, d'une contribution négative (paramagnétique) à la rotation de l'édifice considéré. Dans le cas de $TiCl_4$, bien que, comme nous l'avons déjà dit, sa susceptibilité soit clairement celle d'un composé diamagnétique, Stone a montré que, moyennant certaines hypothèses, le pouvoir rotatoire magnétique négatif de ce composé pouvait être dû à une contribution prédominante du terme lié à l'existence d'un paramagnétisme de Van Vleck.

Il nous a paru intéressant pour cette raison même d'étudier les propriétés magnétiques et magnétooptiques d'une autre série de composés covalents du titane IV, les orthotitanates alcoyliques ou tétra-alcoxytitanes, $Ti(OR)_4$.

Nous avons examiné à cet égard les orthotitanates d'éthyle, de *n*-propyle, d'isopropyle, de *n*-butyle, de sec-butyle, de ter-butyle, de *n*-amyle, d'isoamyle et de ter-amyle. Ce sont tous des composés liquides incolores lorsqu'ils sont parfaitement purs mais il est bien connu que plusieurs

TABLEAU I.

N°	Composé $Ti(OR)_4$.	(^{a}).	(^{b}).	(^{c}).	(^{d}).
(I)	R = Éthyle........	—109 ± 1	—33,7	—112 ± 1	+ 3 ± 2
(II)	Propyle.......	—153 ± 1,5	—45,2	—158 ± 1,5	+ 5 ± 3
(III)	Butyle........	—197 ± 2	—56,3	—203 ± 2	+ 6 ± 4
(IV)	Amyle........	—242 ± 2,5	—68,0	—250 ± 2,5	+ 8 ± 5
(V)	iso-Amyle.....	—242 ± 2,5	—69,0	—254 ± 2,5	+12 ± 5
			Valeur moyenne........		+ 7 ± 5
(VI)	iso-Propyle.....	—160 ± 1,5	—47,6	—168 ± 1,5	+ 8 ± 3
(VII)	sec-Butyle.....	—203 ± 2	—57,3	—207 ± 2	+ 4 ± 4
(VIII)	ter-Butyle.....	—206 ± 2	—57,3	—207 ± 2	+ 1 ± 4
(IX)	ter-Amyle.....	—250 ± 2,5	—70,9	—261 ± 2,5	+11 ± 5
			Valeur moyenne........		+ 6 ± 5

(^{a}) $\chi_M[Ti(OR)_4].10^6$.
(^{b}) $\chi_M(ROH).10^6$.
(^{c}) $4\chi(O/2 - R).10^6$.
(^{d}) $4\chi(Ti/4 - O/2).10^6$.

d'entre eux présentent un certain degré d'association. Les travaux de Martin ([9]), de Bradley ([10]), de Feltz ([11]), de Coughlan ([12]) et de Cullinane ([13]) montrent que le degré d'association des composés (I) à (IV) est compris entre 1,5 et 3 et nous avons nous-mêmes trouvé par cryoscopie des solutions dans le benzène (ou exceptionnellement dans le cyclohexane) qu'il est compris entre 2 et 3 pour ces dérivés ainsi que pour l'ester isoamylique (V); par contre, lorsque le radical alcoylique est ramifié et présente un encombrement stérique important, ces composés ont un poids moléculaire normal et sont par conséquent monomères, comme l'ont constaté Bradley ([14]) et Martin ([9]) et comme nous l'avons nous-mêmes vérifié pour les composés (VI) [pour lequel Bradley ([15]) trouvait un coefficient d'association de 1,4], (VII) et (IX). Aussi, pour simplifier l'interprétation des résultats de nos mesures magnétiques et magnétooptiques, avons-nous toujours séparé ceux qui correspondent aux composés (I) à (V) et (VI) à (IX) respectivement.

SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES. — Les mesures ont été effectuées au moyen du dispositif expérimental déjà décrit ([16]); leur précision est de l'ordre de 1 %.

A partir des susceptibilités moléculaires ainsi déterminées, nous avons calculé le module de susceptibilité propre à la liaison titane-oxygène en décomposant les susceptibilités moléculaires $\chi_M[Ti(OR)_4]$ à la manière habituelle ([17]) :

$$\chi(Ti/4 - O/2) = \frac{1}{4}(\chi_M[Ti(OR)_4] - 4\chi(O/2 - R)),$$

la valeur de $\chi(O/2 - R)$ étant elle-même déterminée à l'aide de l'équation

$$\chi(O/2 - R) = \chi_M(ROH) - \chi(O/2 - H)$$

en utilisant pour $\chi_M(ROH)$ les valeurs expérimentales de la susceptibilité des alcools aliphatiques figurant dans les Tables de Constantes ([18])

et pour χ(O/2—H) la valeur (— 5,6.10^{-6}) extraite de la systématique de Pascal, Gallais et Labarre [17].

Dans le tableau I nous avons réuni les résultats relatifs aux composés associés (I) à (V) et ceux relatifs aux composés monomères (VI) à (IX) qui conduisent pratiquement au même résultat essentiel : les liaisons titane-oxygène apportent une contribution *paramagnétique* (le terme de Van Vleck devant être alors prédominant) à la susceptibilité de molécules *diamagnétiques*.

L'importance de cette conclusion qualitative ne nous paraît pas diminuée par la dispersion un peu forte des résultats, dispersion qui traduit d'ailleurs peut-être une variation systématique en fonction de la nature du radical R dans le cas des composés associés.

Rotations magnétiques. — Les mesures ont été effectuées au moyen du dispositif déjà décrit [19] pour la radiation $\lambda = 0,578\ \mu$ et à la température de 20°C.

A partir de la valeur du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire ρ_M[Ti(OR)$_4$] (exprimé en microradians), nous avons calculé le module magnétooptique propre à la liaison (Ti/4—O/2) exactement par le même procédé que celui que nous avons utilisé pour les susceptibilités magnétiques en adoptant pour ρ_M(ROH) et pour la rotation de la liaison (O/2—H) les valeurs relevées dans la systématique de rotations de liaison [20].

Dans le tableau II nous avons rapproché les résultats relatifs aux composés monomères et aux composés associés.

Tableau II.

N°	ρ_M[Ti(OR)$_4$] (µrd).	ρ_M(ROH) (µrd).	4ρ(O/2 — R) (µrd).	4ρ(Ti/4—O/2) (µrd).
(I)	+ 301	+198	+ 679	—378
(II)	+ 560	+270	+ 967	—407
(III)	+ 820	+341	+1251	—431
(IV)	+1127	+417	+1555	—428
(V)	+1151	+425	+1587	—436
		Valeur moyenne		—416
(VI)	+ 784	+279	+1003	—219
(VII)	+1072	+351	+1291	—219
(VIII)	+1142	+366	+1351	—209
(IX)	+1385	+429	+1603	—218
		Valeur moyenne		—216

En examinant les valeurs des rotations *moléculaires*, on constate qu'elles sont *positives* comme on doit l'attendre en général pour des composés *diamagnétiques* si bien que l'anomalie propre aux halogénures $TiCl_4$ et $TiBr_4$ ne semble pas se retrouver pour les orthotitanates. Toutefois, en considérant la valeur de la rotation de la liaison (Ti.O) elle-même, on constate que celle-ci est *négative* de telle sorte que cette liaison se comporte bien à cet égard comme les liaisons (Ti.Cl) et (Ti.Br).

Si l'on se souvient que nous avons trouvé pour la liaison (Ti.O) une aimantation *paramagnétique*, il semble d'ailleurs que ses propriétés magnétiques et magnéto-optiques soient en accord les unes avec les autres et traduisent l'importance prise dans leur cas par le terme paramagnétique de Van Vleck. Pour ramener à ce cas celui de la liaison (Ti.Cl) par exemple, il faudrait admettre que le terme paramagnétique qui lui correspond soit assez important pour entraîner une rotation négative sans l'être assez pour entraîner une aimantation positive. Dans l'état actuel des choses, ce n'est là bien entendu qu'une hypothèse mais qui n'est pas invraisemblable si l'on considère que pour la liaison (Ti.O) une rotation de — 54 μrd va de pair avec une aimantation qui n'atteint pas tout à fait $+ 2.10^{-6}$.

La valeur — 54 μrd que nous venons d'attribuer à la rotation magnétique de la liaison (Ti/4—O/2) est celle qui se manifeste dans les composés monomères (VI) à (IX). Dans les composés associés (I) à (V), le quart de la rotation du groupement (TiO_4) a une valeur différente mais cela est tout à fait normal puisque $\rho(TiO_4)$ inclut maintenant la rotation des liaisons qui unissent entre eux les groupements (TiO_4) et sont responsables de l'association moléculaire. La structure d'un dimère ou d'un trimère, telle qu'elle est décrite par Coughlan [12] et Bradley [21] permet de retenir pour une première image celle de groupements TiO_4 unis par quatre liaisons donneur-accepteur $O^+—^-Ti$; mais bien entendu il y a en réalité autour de chaque atome de titane deux liaisons (Ti.O) « extérieures » et quatre liaisons « ponts » (Ti—O—Ti) dont les deux branches sont parfaitement symétriques. Les données dont nous disposons actuellement ne nous permettent d'ailleurs pas de calculer simultanément les rotations de ces deux types de liaisons et nous ne pouvons évaluer celle, x, des liaisons « ponts » qu'en admettant que celle des liaisons « extérieures » est la même que dans les composés monomères : en ce cas,

$$\rho(TiO_4) = 2\rho\,(Ti.O) + 2\rho\,(Ti—O—Ti)$$

soit,

$$-416 = -108 + 2x, \quad \text{d'où} \quad x = -154\,\mu\text{rd}.$$

Dans l'image ($Ti—O^+—^-Ti$), cela voudrait dire que la rotation de la liaison donneur-accepteur est de (— 154 + 54) = — 100 μrd.

Préparation et caractérisation. — Les composés (I), (II), (III), (VI) et (VII) sont d'origine commerciale. Nous les avons purifiés par distillation fractionnée, sous atmosphère inerte exempte d'humidité, en raison de leur grande sensibilité à l'hydrolyse.

Les composés (IV), (V), (VIII) et (IX) ont été préparés avec un rendement $\geq 90\%$ par la réaction d'échange (transestérification)



$$Ti(OR)_4 + 4\,R'OH \rightarrow Ti(OR')_4 + 4\,ROH$$

effectuée en l'absence de solvant en utilisant un excès de R'OH et en opérant à ébullition à reflux pendant au moins une nuit (ils ont été purifiés comme les précédents).

Les résultats d'analyse sont rassemblés dans le tableau III. Nous avons dosé le titane par gravimétrie de TiO_2 après hydrolyse des échantillons

TABLEAU III.

N°	C % exp.	C % théor.	H % exp.	H % théor.	Ti % exp.	Ti % théor.
(IV)	61,02 61,07	60,60	11,12 11,23	11,18	11,90 12,05	12,08
(V)	60,50 60,51	60,60	10,98 11,12	11,18	12,16 12,01	12,08
(VIII)	57,13 56,99	56,46	10,62 10,65	10,65	14,17 14,05	14,07
(IX)	60,64 —	60,60	11,19 —	11,18	12,15 12,10	12,08

par l'ammoniaque 2 N en présence de nitrate d'ammonium et calcination du précipité à 900°C.

Les constantes physiques essentielles des composés préparés se sont avérées en bon accord avec celles relevées dans la littérature.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) E. VERDET, *Ann. Chim. Phys.*, 52, 1858, p. 129.
(2) H. BECQUEREL, *Ann. Chim. Phys.*, 12, 1877, p. 5.
(3) L. H. SIERTSEMA, *Proc. K. Neder. Akad. Weten*, 18, 1918, p. 925.
(4) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 546.
(5) P. FRITSCH, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 447.
(6) G. GASSMANN, *Ann. Phys.*, 35, 1939, p. 638.
(7) A. CARRINGTON, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 271.
(8) A. J. STONE, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 225.
(9) R. L. MARTIN et G. WINTER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2947.
(10) D. C. BRADLEY, R. C. MERHOTRA, J. D. SWANDWICK et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2025; D. C. BRADLEY, R. GAZE et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3977; D. C. BRADLEY et R. GAZE, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 465; D. C. BRADLEY et C. E. HOLLOWAY, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1163.
(11) A. FELTZ, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 334, 1964, p. 186.
(12) C. N. COUGHLAN, H. S. SMITH, W. KATZ, W. HODGSON et R. W. CROWE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5652.
(13) N. M. CULLINANE, S. J. CHARD, G. F. PRICE, B. B. MILLWARD et G. J. LANGLOIS, *J. Appl. Chem.*, 1, 1951, p. 400.
(14) D. C. BRADLEY, R. C. MERHOTRA et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4204.
(15) D. C. BRADLEY, R. C. MERHOTRA et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 5020.
(16) J.-F. LABARRE, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 45.
(17) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(18) G. FOËX, *Tables de Constantes et Données numériques. 7. Diamagnétisme et Paramagnétisme*, Masson, Paris, 1957.
(19) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.
(20) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
(21) D. C. BRADLEY, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 1967, p. 299.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne).*

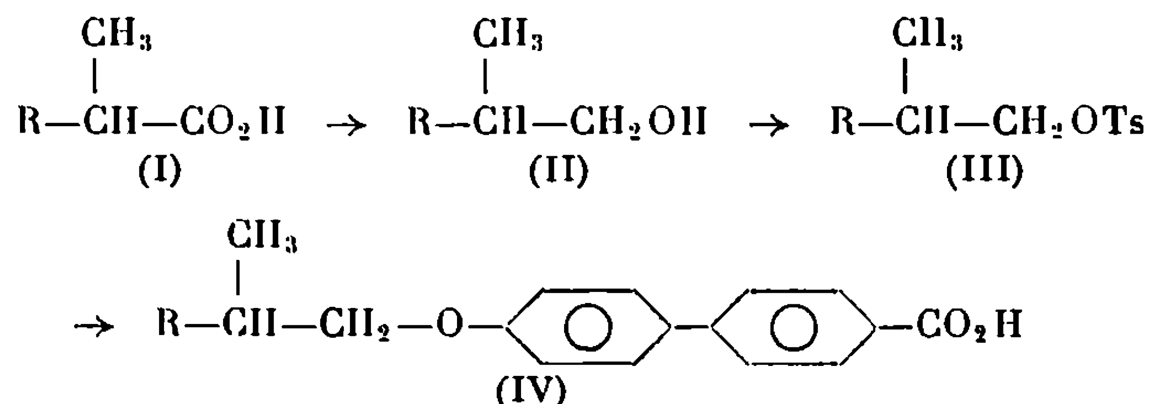
CHIMIE PHYSIQUE. — *Composés cholestériques par dédoublement de racémiques nématiques.* Note (*) de Mme **Martine Leclercq**, MM. **Jean Billard** et **Jean Jacques**, présentée par M. Jean Laval.

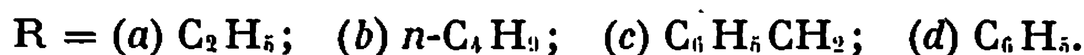
Des acides alcoxy-4′ biphénylcarboxyliques-4 possédant un carbone asymétrique sur la chaîne éther ont été préparés. Les corps obtenus peuvent présenter une ou même *deux* phases mésomorphes de même espèce, nématiques pour les racémiques, cholestériques pour les énantiomères. Les mélanges de pureté optique variable présentent des diagrammes thermiques de solutions solides.

En vue d'étudier les propriétés des substances cholestériques pour des valeurs variables de leur torsion (grâce à des mélanges de pureté optique connue), nous avons préparé divers composés mésomorphes racémiques ainsi que les énantiomères qui leur correspondent ([1]).

Les corps obtenus appartiennent à une série déjà explorée par Gray ([6]) et dont certains représentants (dépourvus de chiralité) étaient connus pour présenter des propriétés nématiques.

La préparation de ces corps a été effectuée suivant le schéma général ci-dessous :





Par exemple, l'alcool amylique actif (II *a*) (α_D^{22} — 4°,77, liquide, $l = 1$) est transformé en tosylate (III *a*), lequel est condensé avec le sel de sodium de l'acide hydroxy-4′ biphénylcarboxylique-4, dans le diméthylformamide. L'ester-éther obtenu (isolé sur chromatoplaque préparative avec un rendement de 65 %) est saponifié par la potasse méthanolique en produit cherché (IV *a*).

Les autres alcools, racémiques et optiquement actifs, soumis à la même suite de réactions ont été obtenus par réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium des acides du type (I), dont la préparation et le dédoublement avaient déjà été décrits [([7]), ([8])].

Les corps préparés ([9]) ont été étudiés au microscope polarisant à platine chauffante et au microcalorimètre différentiel ([10]). Nous indiquons ci-dessous, en chiffres anglais, les températures (en degrés Celsius) et, en caractères gras, les enthalpies (en kilocalories par mole) des différentes transitions. Les températures sont repérées à un degré près; la dispersion des mesures des enthalpies est de ± 6 %.

ACIDE (IV *a*) : R = $C_2H_5(C_{18}H_{20}O_3)$.

Racémique : cristal (C) → nématique (N) : 238-239° (deux signaux), **4,7**; N → liquide (L) : 249°, **0,9**.

Antipode : $[\alpha]_{578}^{22} + 10°,8$, $[\alpha]_{364}^{22} + 47°,4$ (*c* = 0,5, méthoxyéthanol), C → cholestérique (Ch) : 238-239°, **4,6**; Ch → L : 249°, **0,9**.

Une phase smectique métastable fluide à écoulement anisotrope nous est apparue une fois dans un mélange contenant 45,7 % de racémique et 54,3 % de corps actif.

ACIDE (IV *b*) : R = *n*-$C_4H_9(C_{20}H_{24}O_3)$.

Racémique : C → N_1 : 171°, **2,8**; N_1 → N_2 : 224°, **0,9**; N_2 → L : 245°, **1,2**.

Antipode : $[\alpha]_{579}^{22} + 7°,9$, $[\alpha]_{364}^{22} + 37°,8$ (*c* = 0,45, méthoxyéthanol), C_1 (1re forme) → C_2 : 103°, **1,5** (cette transition n'apparaît qu'à la première fusion du produit obtenu par cristallisation dans l'acide acétique); C_2 → C_3 : 165°, **1,7**; C_3 → Ch_1 : 171°, **1,8**; Ch_1 → Ch_2 : 215°, **1,1**; Ch_2 → L : 229°, **0,6**.

ACIDE (IV *c*) : R = $C_6H_5-CH_2(C_{23}H_{22}O_3)$.

Racémique : C → N_1 : 205°,5, **4,75**; N_1 → N_2 : 213°,5, **0,5**; N_2 → L : 241°, **0,9**.

Antipode : $[\alpha]_{578}^{22} + 50°,0$, $[\alpha]_{364}^{22} + 252°,0$ (*c* = 0,45, méthoxyéthanol), C → Ch_1 : 205°,5, **4,7**; Ch_1 → Ch_2 : 213°, **0,5**; Ch_2 → L : 241°, **0,8**.

Les deux phases cholestériques de (IV *b*) et de (IV *c*) présentent toutes deux un pouvoir rotatoire et une dispersion rotatoire considérables, mais différents de part et d'autre de la transition qui présente une chaleur latente importante. La nature nématique des phases N_1 et N_2 se déduit surtout de l'existence indubitable des phases Ch_1 et Ch_2 et de la continuité du diagramme thermique.

L'acide (IV *d*), R = $C_6H_5(C_{22}H_{20}O_3)$, racémique (F 287°) ne présente aucune propriété mésomorphe.

L'ensemble de ces résultats confirme la relation entre mésophases cholestériques et nématiques indiquée par G. Friedel ([11]).

Les diagrammes de fusion des mélanges d'antipodes montrent que ceux-ci fournissent des *solutions solides* en toute proportion. Cette propriété peu commune n'avait, jusqu'ici, semble-t-il, été trouvée que dans le cas de composés globulaires énantiomères existant sous forme de cristaux plastiques.

La réalité, jusqu'à présent contestée, de plusieurs phases, soit nématiques, soit cholestériques distinctes pour un même corps, apparaît maintenant certaine. Les deux phases de même type et de même texture sont séparées par une transition du premier ordre. Leur différence de structure reste à élucider.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) Les quelques exemples [(2), (3), (4), (5)] de mésomorphes décrits sous leurs formes optiquement actives et racémiques se prêtent mal, pour des raisons diverses, à l'étude projetée.

(2) C. Robinson et J. C. Ward, *Nature*, 180, 1957, p. 1183-1184.
(3) C. Robinson, J. C. Ward et R. R. Beevers, *Disc. Faraday Soc.*, 25, 1958, p. 29-42.
(4) R. Cano, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 90, 1967, p. 333-351.
(5) E. Sackmann, S. Meiboom et L. C. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5981-5982.
(6) G. W. Gray, J. B. Hartley et B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1412-1420.
(7) P. A. Levene et L. W. Bass, *J. Biol. Chem.*, 70, 1926, p. 211.
(8) A. W. Schrecker, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 33.

(9) Tous les corps décrits ici ont fourni des analyses satisfaisantes.

(10) M. Leclercq, J. Billard et J. Jacques, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1789.
(11) G. Friedel, *Ann. Phys.*, IX, 18, 1922, p. 273-474.

(*Laboratoires de Chimie organique des Hormones et de Physique du Milieu cristallin, associés au C.N.R.S., Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e* et *Laboratoire de Physique des Stases anisotropes, Département de Physique, Faculté des Sciences de Lille,* B. P. no 36, *Lille, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul de l'énergie libre d'excès en système apolaire.* Note (*) de MM. **Henry Brusset**, **Louis Kaiser** et Mlle **Jacqueline Maury**, présentée par M. Paul Pascal.

Le calcul statistique de l'énergie libre d'excès du système CCl_4-C_6H_6 est réalisé à partir d'une méthode de détermination du volume des constituants dans le mélange en fonction de la fraction molaire. Ceci évite l'approximation usuelle identifiant les rayons de molécules d'espèce distincte.

A partir de la fonction de partition Z la plus générale (1) pour un système binaire

$$Z = \frac{(N_1+N_2)^N}{N_1!\,N_2!}\left[\psi_1 e^{-\frac{W_1(0)}{2k\Theta}} J_1(\Theta)\right]^{N_1}\left[\psi_2 e^{-\frac{W_2(0)}{2k\Theta}} J_2(\Theta)\right]^{N_2}, \tag{1}$$

où pour l'espèce chimique i :

N_i représente le nombre de molécules tel que $N_1 + N_2 = N$, nombre d'Avogadro, $J_i\Theta$ la contribution interne à la somme d'états qui ne dépend que de la température Θ, k la constante de Boltzmann, ψ_i l'intégrale de configuration empruntée ici au modèle de de Lennard-Jones et Devonshire (2) pour des molécules sphériques et non polaires, et tel que

$$\psi_i = 2\pi\sqrt{2}V_i\int_0^{0,5}\sqrt{y}\,e^{-\frac{1}{k\Theta}[W_i(r)-W_i(0)]}\,dy = 2\pi\sqrt{2}V_i g_i. \tag{2}$$

Les potentiels $W_i(o)$ au centre de chaque cellule et $W_i(r)$ à la distance r du centre vérifiant

$$W_i(r) - W_i(o) = \Lambda_i^*\left[\left(\frac{V_i^*}{V_i}\right)^4 l(y) - 2\left(\frac{V_i^*}{V_i}\right)^2 m(y)\right],$$

$$W_i(o) = \Lambda_i^*\left[1{,}01\left(\frac{V_i^*}{V_i}\right)^4 - 2{,}41\left(\frac{V_i^*}{V_i}\right)^2\right],$$

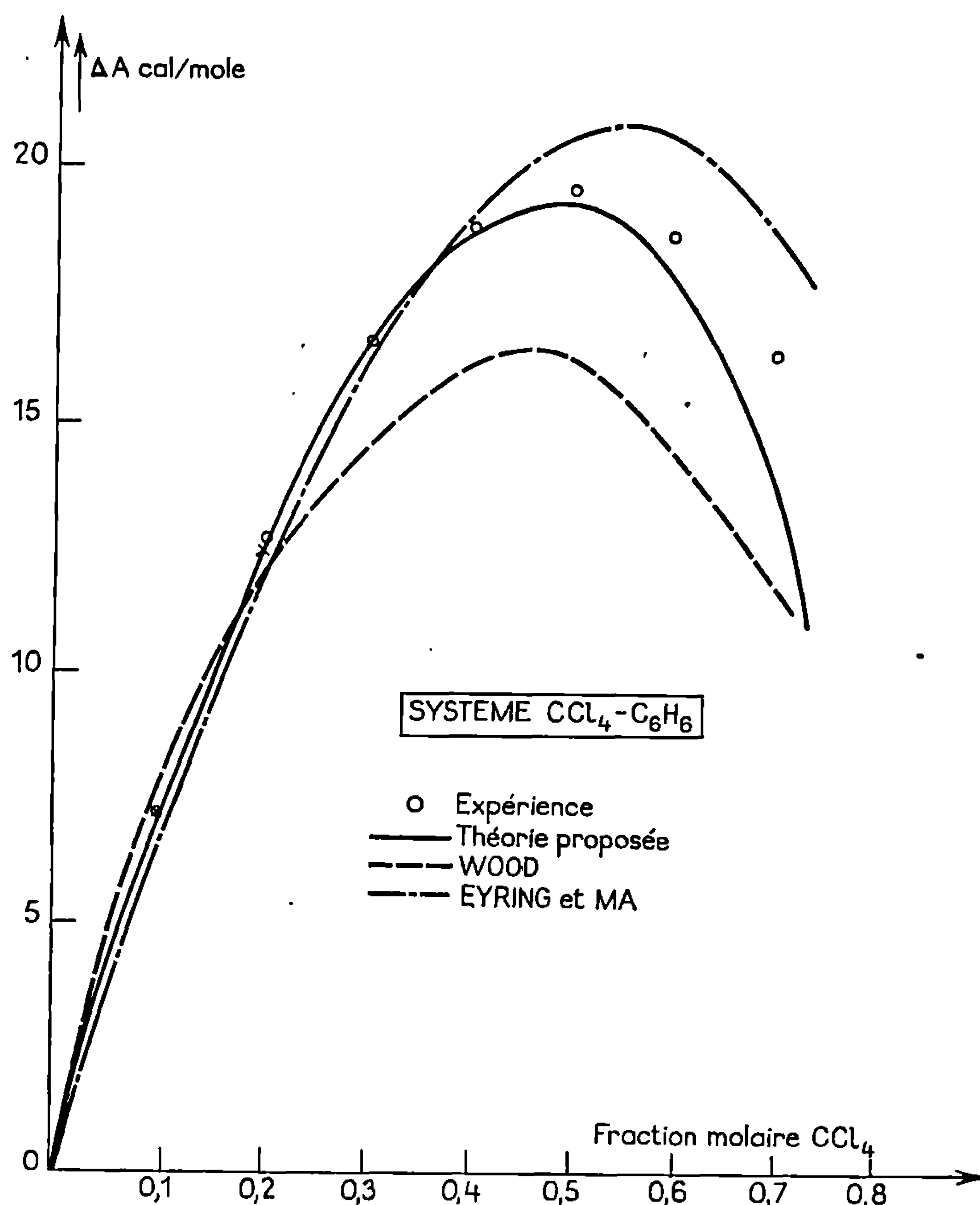
$$l(y) = (1+12y+25{,}2y^2+12y^3+y^4)(1-y)^{-10} - 1,$$

$$m(y) = (1+y)(1-y)^{-4} - 1.$$

La distance interparticulaire moyenne a introduisant la variable $y = (r/a)^2$. Les paramètres spécifiques $\Lambda^* = z\varepsilon^*$ et $v^* = \sqrt{2}v(\sigma/a)^3$ étant définis à partir du minimum ε^* du potentiel cellulaire et du diamètre de collision σ pour une coordinence z, un volume V.

Représentant par A l'énergie libre du mélange, par A_i^0 celle d'un constituant pur, mais de fraction molaire x_i dans le mélange, l'énergie libre d'excès ΔA s'écrit

$$\Delta A = A - \sum_i x_i A_i^0 - \sum_i N k \Theta x_i L x_i. \tag{3}$$



Faisant appel aux coordonnées réduites et exprimant A et A_i^0 *classiquement* en termes de la somme d'états Z, compte tenu de (2) et (3), on a

$$(4)\quad \frac{\Delta A}{N k \Theta} = -\sum_i x_i \left[L\frac{V_i}{V_i^0} + L\frac{g_i}{g_i^0} - \frac{1}{\tilde{\Theta}}\left(\frac{0,5}{\tilde{V}_i^4} - \frac{1,2}{\tilde{V}_i^2}\right) + \frac{1}{\tilde{\Theta}_i^0}\left(\frac{0,5}{\tilde{V}_i^0}\ \frac{1,2}{\tilde{V}_i^2}\right) + \frac{J_i(\Theta)}{J_i^0(\Theta)} \right]$$

comme il ressort de l'expérience [([3]), ([4]), ([5])], le volume molaire d'excès est faible pour toute composition, par suite le rapport V_i/V_i^0 est voisin de l'unité. Il en est de même de $J_i(\Theta)/J_i^0(\Theta)$ qui exprime des contributions indépendantes de la composition du système ([6]).

Dans le mélange, la température réduite $\tilde{\Theta}_j = k\Theta/(z\varepsilon_j^*)$ varie avec la composition x selon $\varepsilon_j^* = \sum_i x_i \varepsilon_{ij}^0$. Comparant l'effet de température pour un corps pur à l'effet de composition pour un mélange à partir des couples $\tilde{\Theta}$ et $\tilde{V}^0$ pour un constituant pur [résultat de calculs antérieurs ([7])] et de l'expression $\tilde{\Theta}_j = k\Theta \Big/ \left(z\sum_i x_i \varepsilon_{ij}^0\right)$, on peut déterminer pour toute compo-

sition le volume $\tilde{V}_i$ de chaque constituant dans le mélange. Il reste à caractériser la modification du milieu lors du mélange. Observons que l'augmentation de volume δ_i pour les molécules d'espèce *i correspond*, dans la mixtion avec des particules j, à la diminution $|\varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0|$ de l'énergie ε_i^0. Laquelle, par unité d'interaction moyenne $(1/2)(\varepsilon_i^0 + \varepsilon_j^0)$ pour les diamètres de collision σ_i^0 et σ_j^0 s'écrit (δ_{12}), en évitant de la compter deux fois

$$\delta_{12} = \frac{1}{2} |\varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0| \cdot \left[\frac{1}{2} (\varepsilon_i^0 + \varepsilon_j^0) (\sigma_i^0 + \sigma_j^0)\right]^{-1}.$$

Le voisinage de molécules *i* est caractérisé par l'énergie $\varepsilon_i^0/\sqrt{\varepsilon_i^0 \varepsilon_j^0}$ référée à l'interaction de London ([8]). D'où l'écart $\tilde{\delta}_i = \delta_i\left[(\varepsilon^0/\sqrt{\varepsilon_i^0 \varepsilon^0})\sigma_i^0\right]^{-1}$ relatif à cette énergie et au diamètre de collision σ_i^0.

Égalant les termes δ_{12} et $\tilde{\delta}_i$ en *correspondance*, il vient

$$\delta_i = \frac{|\varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0|}{\varepsilon_i^0 + \varepsilon_j^0} \frac{\varepsilon_i^0}{\sqrt{\varepsilon_i^0 \varepsilon_j^0}} \frac{\sigma_i^0}{\sigma_i^0 + \sigma_j^0} \qquad (i = 1, 2).$$

Sur l'ensemble des $\tilde{V}_i$ est appliquée l'augmentation relative δ_i par la transformation de $\tilde{V}_i^{-1}$ en $(\tilde{V}_i^{-1} - \delta_i)$.

Le calcul sur ordinateur de l'expression (4) de ΔA conduit à une courbe qui est comparée (*figure*) à l'expérience (3) et à d'autres résultats théoriques [([9]), ([10])].

(*) Séance du 3 janvier 1968.

([1]) I. Prigogine, *The molecular theory of solutions*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957, p. 148.

([2]) J. E. Lennard-Jones et A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A 163, 1937, p. 53.

([3]) G. Scatchard, S. E. Wood et J. M. Mochel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 713.

([4]) L. Kaiser, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, n° 2, 1960, p. 344.

([5]) J. Chevalley, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1672.

([6]) I. Progogine et G. Garikian, *Physica*, 16, 1950, p. 239.

([7]) H. Brusset, L. Kaiser, D. Jacquemont et A. M. Veuzic, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([8]) F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 19.

([9]) S. E. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1782.

([10]) S. Ma et H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1920.

(*Centre de Recherches de Chimie,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris*, 3e
et *Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pureté sur l'autodiffusion du sodium dans des monocristaux de chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **François Bénière** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure des coefficients d'autodiffusion du sodium dans le chlorure de sodium en fonction de la température a été effectuée avec une grande précision. Ces mesures ont porté sur des cristaux de très haute pureté ainsi que sur les mêmes cristaux dopés par diffusion d'ions strontium. Il a été constaté que l'énergie d'activation à basse température est différente suivant la concentration d'impuretés. Il semble que ce résultat puisse être attribué à l'existence d'associations ion-lacune.

Introduction. — La diffusion d'ions dans les monocristaux d'halogénures alcalins a été étudiée par plusieurs auteurs [(1) à (4)]. Le coefficient de diffusion varie selon la température suivant la loi

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Dans ces cristaux, la diffusion, ainsi que la conductivité, est expliquée par les sauts des ions dans les lacunes. L'énergie d'activation E observée à haute température est la somme de l'énergie de saut U et de la moitié de l'énergie de formation d'un couple de lacunes. De plus, Mapother et coll. (2) ont montré en étudiant l'autodiffusion de Na^+ dans NaCl à plus basse température que la courbe expérimentale $\log D = f(1/T)$ présente une cassure aux environs de 550°C, température au-dessous de laquelle on observe une diminution de l'énergie d'activation. Ils ont attribué cet effet à la présence d'impuretés cationiques bivalentes, en concentration résiduelle dans le cristal, qui créent des lacunes cationiques en concentration égale pour conserver la neutralité électrique; ils considèrent que dans ce domaine, dit extrinsèque, l'énergie d'activation qu'ils trouvent égale à 0,85 eV représente uniquement l'énergie de saut U. Cependant la trop grande imprécision des mesures à basse température a limité l'investigation de ce domaine.

Nous avons d'abord amélioré la méthode expérimentale et nous avons pu ainsi mesurer avec une grande précision l'autodiffusion de l'ion Na^+ dans des monocristaux purs de NaCl. Nous avons également étudié la diffusion de Na^+ dans des cristaux de NaCl dopés par des ions Sr^{2+}; d'autres auteurs [(5), (6)] ont effectué de telles expériences mais sur des cristaux dopés par cristallisation du mélange fondu et, de ce fait, leurs cristaux présentaient des défauts et des gradients de concentration. Nous avons mis au point une méthode de dopage par diffusion à partir de cristaux purs Harshaw; cette méthode nous a permis d'obtenir une concentration homogène et mesurable en tout point du cristal.

Méthode expérimentale. — Les monocristaux sont clivés en parallélépipèdes de $13 \times 13 \times 4$ mm. Afin d'obtenir un front de diffusion parfai-

tement plan, la surface est aplanie par découpage au microtome. Pour avoir chaque fois deux valeurs, deux cristaux sont serrés l'un contre l'autre après dépôt par sublimation à l'interface d'une couche de chlorure de sodium 22 (période 2,6 ans). Les cristaux sont chauffés dans un tube de silice à la température T choisie dans un four régulé à $\pm 0^o,1$ pendant 1 à 18 jours afin d'obtenir une pénétration mesurable minimale de 160 μ. Dans ces conditions la répartition du ^{22}Na après diffusion est

$$A(x) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right),$$

où D est le coefficient de diffusion à la température T, t le temps de diffusion et x la distance à l'origine. Les échantillons, après clivage des bords, sont ensuite découpés avec un microtome de précision qui à chaque passage enlève une pellicule de 2 μ, d'épaisseur parfaitement constante, qui tombe directement dans une coupelle. A noter que nous avons utilisé un microtome spécialement conçu pour les substances dures donnant des coupes d'une très grande précision. L'activité spécifique de chaque tranche est calculée en pesant les coupelles au 1/100 de milligramme et en comptant l'activité.

On obtient ainsi à chaque température T le coefficient de diffusion D, et l'énergie d'activation est déduite de la pente de la droite obtenue en portant graphiquement log D en fonction de 1/T.

Cette étude a porté sur des cristaux purs et sur des cristaux dopés par le cation bivalent Sr^{2+}. En vue du dopage les cristaux purs Harshaw sont clivés en plaquettes de $40 \times 13 \times 3$ mm qui sont pressées par trois l'une contre l'autre dans une feuille de platine. Sur chaque face on dépose la même quantité d'une solution méthylique d'un mélange en proportions déterminées de $SrCl_2$ et de $^{90}SrCl_2$ (période ^{90}Sr : 25 ans). L'ensemble est introduit dans un tube de silice sous atmosphère de gaz chlorhydrique afin d'éviter la formation d'oxychlorures puis chauffé à 760°C jusqu'à homogénéisation complète par diffusion de la concentration des ions Sr^{2+} à l'intérieur des cristaux. De la mesure de la radioactivité du ^{90}Sr on peut déduire en tout point du cristal la concentration totale de Sr^{2+} égale à $2,65.10^{-5}$ ion Sr par ion Na. Les plaquettes sont ensuite clivées et les échantillons sont soumis après dépôt de $^{22}NaCl$ à la diffusion de $^{22}Na^+$, sous atmosphère de HCl. Après diffusion et découpage les contributions à l'activité totale des rayonnements dus à ^{22}Na et ^{90}Sr sont séparées par écran. Les courbes de répartition des activités spécifiques en fonction de la distance à l'origine permettent, d'une part le calcul du coefficient d'autodiffusion de Na^+ et, d'autre part, la détermination de la concentration en Sr^{2+} ainsi que la vérification de son homogénéité (*fig.* 1).

Précision des mesures. — Des séries de trois expériences faites à des températures identiques ont montré que les valeurs de D sont reproductibles à 3 % près dans les cas les plus défavorables. Les énergies d'acti-

vation sont calculées à partir des mesures par la méthode des moindres carrés ainsi que l'incertitude trouvée égale à 1 %.

Résultats et discussion. — Nous avons mesuré entre 380 et 740°C les coefficients d'autodiffusion de Na^+ dans trois types de monocristaux de NaCl : les cristaux A et B sont « purs » mais d'origine différente, les premiers étant des cristaux Harshaw et les cristaux C dopés au strontium. Les résultats montrent nettement l'existence des deux domaines :

— domaine intrinsèque : au-dessus de 580°C, les valeurs des coefficients de diffusion sont identiques pour les cristaux A et B (colonne I

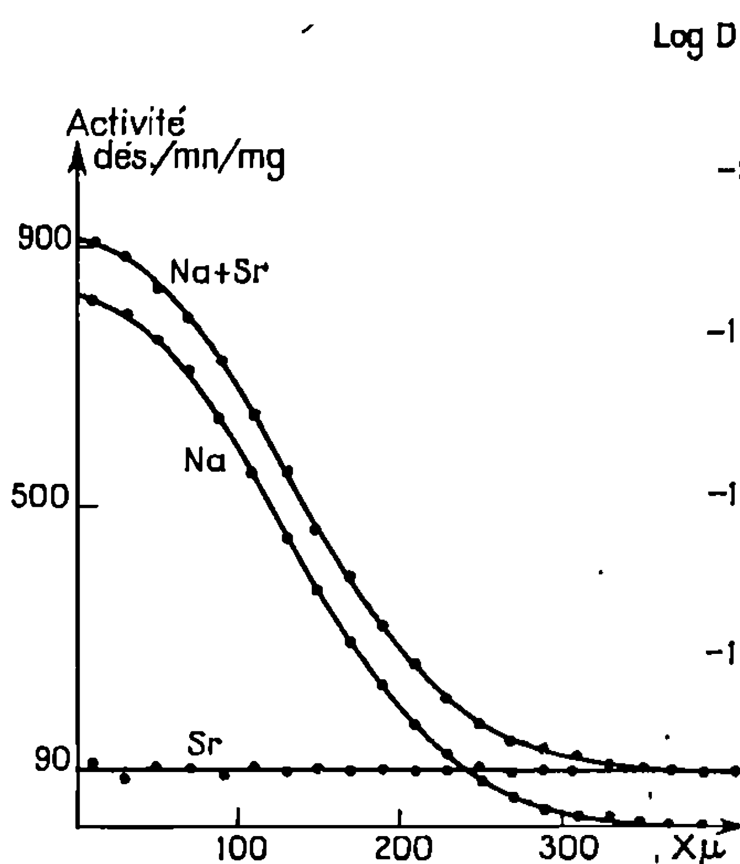


Fig. 1.

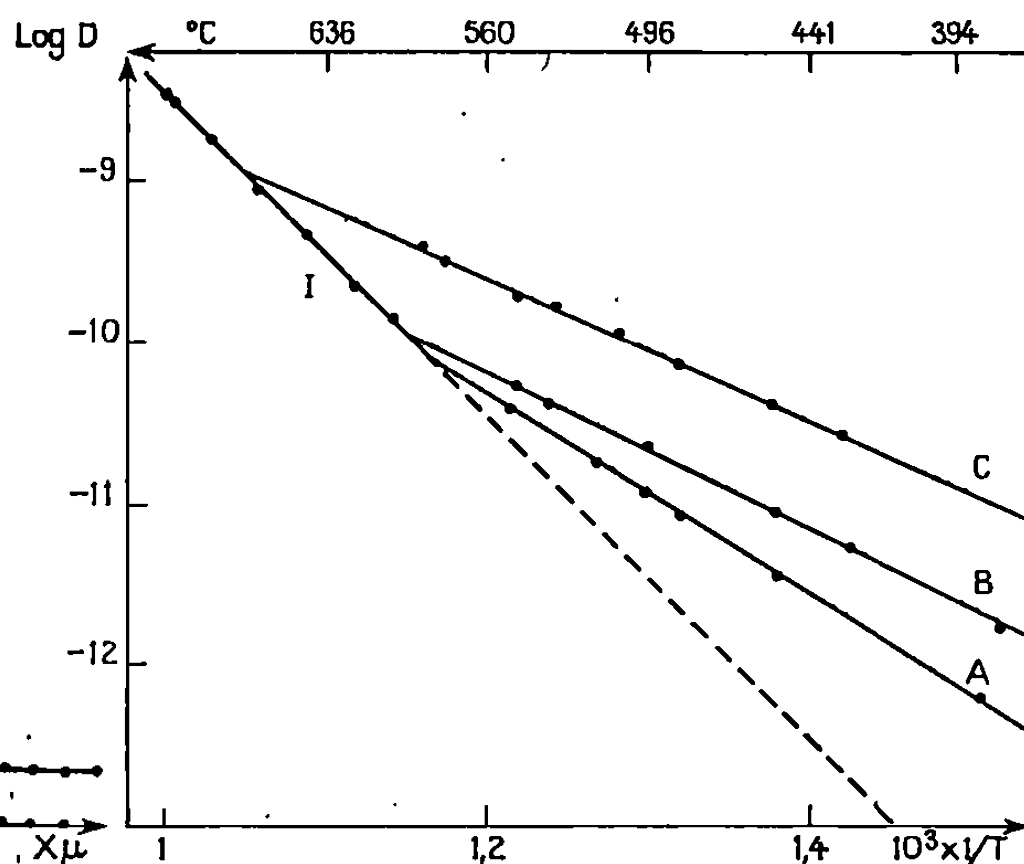


Fig. 2.

du tableau et courbe I, *fig.* 2). L'énergie d'activation de 1,97 eV est en accord avec les anciennes valeurs [(1), (2), (7)];

— domaine extrinsèque : les résultats relatifs aux cristaux A, B et C sont représentés dans les colonnes A, B et C du tableau et sur la figure 2. Nos mesures révèlent les points suivants :

a. d'une part, à température donnée le coefficient de diffusion augmente avec la concentration en ions étrangers;

I.		A.		B.		C.	
θ(°C).	$D \times 10^{10}$.	θ(°C).	$D \times 10^{12}$.	θ(°C).	$D \times 10^{12}$.	θ(°C).	$D \times 10^{11}$.
726,2	37,5	550,1	39,0	550,1	55,2	588,3	39,8
720,2	32,0	516	18,3	532,2	41,7	580,3	33,9
714,0	28,1	496,6	11,6	496,6	22,0	546	20,8
698,2	18,5	485	8,32	451,2	8,39	531,8	16,7
670,1	9,35	451,2	3,60	430	5,44	506,9	11,5
645,1	4,75	390	0,64	387	1,81	485,1	7,43
623,2	2,60	—	—	—	—	454	4,37
600,1	1,38	—	—	—	—	448,0	3,61
$D_0 = 29$		$D_0 = 1,6.10^{-3}$		$D_0 = 6,0.10^{-5}$		$D_0 = 6,5.10^{-5}$	
E = 1,97 eV		E = 1,245 eV		E = 0,984 eV		E = 0,894 eV	

b. d'autre part, et ceci n'avait jamais été mis en évidence, l'énergie d'activation dépend de la teneur en impuretés du cristal : 1,245, 0,98 et 0,89 eV pour les cristaux A, B et C, soit une énergie d'activation d'autant plus grande que le cristal est plus pur.

Ce dernier point pourrait être expliqué en considérant la formation de « complexes » résultant de l'attraction électrostatique entre cations bivalents et lacunes cationiques. L'existence de ces complexes envisagée par Maurer [(5), (2), (6)] ainsi que par de nombreux théoriciens [(8), (9)] a été mise en évidence par des mesures de constante diélectrique [(10), (11), (12)]. Il faudrait alors faire la distinction entre lacunes libres et lacunes associées. En raison de la perturbation locale du réseau autour d'un ion tel que Sr^{2+} le saut d'un ion Na^{+} dans une lacune serait plus facile pour une lacune associée que pour une lacune libre. Si l'on admet que la formation des complexes obéit à la loi d'action de masse, il apparaît que le degré d'association est fonction croissante de la concentration en ions multivalents, ce qui expliquerait la diminution de l'énergie d'activation lorsque la concentration augmente.

(*) Séance du 5 février 1968.
(1) M. CHEMLA, *Thèse*, Paris, 1954.
(2) D. MAPOTHER, N. H. CROOKS et R. J. MAURER, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1231.
(3) J. F. LAURENT et J. BENARD, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 7.
(4) A. MURIN et B. LUR'E, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 73, 1950, p. 933.
(5) W. ETZEL et R. J. MAURER, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1003.
(6) J. F. ASCHNER, *Thesis*, University of Illinois, 1954.
(7) W. LEHFELDT, *Z. Physik*, 85, 1933, p. 717.
(8) A. B. LIDIARD, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 29.
(9) F. BASSANI et F. G. FUMI, *Nuovo Cimento*, 10, 1954, p. 274.
(10) R. G. BRECKENRIDGE, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 913.
(11) Y. HAVEN, *Bristol Conference on defects in crystalline solids* (*Phys. Soc.*), 1955, p. 261.
(12) J. MEINNEL, Même conférence, p. 428.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations de l'*ortho-*aminophénol, de l'*ortho-*aminothiophénol et de l'*ortho-*aminoanisol.* Note (*) de MM. **Claude Pigenet**, **Antonino Arcoria** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Georges Champetier.

Les moments électriques en solutions benzénique et dioxannique de l'anisol, de l'*ortho*-aminophénol, de l'*ortho*-aminothiophénol, de l'*ortho*-aminoanisol, du méthoxy-1 amino-2 bromo-4 benzène, du méthoxy-1 amino-3 bromo-6 benzène et du méthoxy-1 amino-4 bromo-6 benzène ont pour valeurs respectives : 1,28, 1,35; —, 1,86 (1); 1,69, 1,94 (1); 1,48, 1,52; 2,84, 3,08; 3,82, 4,37; 2,82, 3,02 debye. Les conformations préférentielles de ces dérivés di- et trisubstitués du benzène en sont déduites.

1. Les moments des dérivés disubstitués en *para*, p-XC_6H_4Y, du benzène ne sont pas additifs :

$$\mathbf{M}(p\text{-}XC_6H_4Y) = \mathbf{M}(Ph-X) + \mathbf{M}(Ph-Y) + \mathbf{M}(X\ldots Y),$$

où $\mathbf{M}(X\ldots Y)$ est un vecteur (dit moment d'interaction) dirigé suivant l'axe C (1)...C (4) du phénylène.

$\mathbf{M}(X\ldots X)$ y étant nul, l'examen des moments [1,73, 1,85 et 1,60 D (2)] des diméthoxy-1.4, di (méthylthio)-1.4 et diamino-1.4 benzènes permet de calculer les angles que font, avec l'axe X—C(1) les moments, en solution benzénique, de l'anisol (1,28 D), du thioanisol [1,34 D (2), recalculé] et de l'aniline [1,53 D (2)] : $\theta = 73$, 102,5 et 48°.

Le terme $\mathbf{M}(X\ldots Y)$ résulterait, si X et Y sont tous deux répulsifs (ou attractifs), du fait que, Ph et Ph' désignant un phényle et un phénylène substitué en *para*, et *m* le moment mésomère provenant de la conjugaison entre un substituant et le cycle, on ne peut admettre

$$m(Ph-X) = m(Ph'-X), \quad m(Ph-Y) = m(Ph'-Y),$$

Y ou X chargeant par effets inductif et mésomère le carbone, C(1) ou C(4), substitué par X ou par Y. Nous pouvons désigner par m (X, Y) et m (Y, X) les écarts entre m (Ph—X) et m (Ph'—X) et entre m (Ph—Y) et m (Ph'—Y). Pour les calculer on a admis la relation simple $m(X, Y)/m(Y, X) = q'/q$, q' et q étant les charges π des carbones *para* dans les molécules Ph—Y et Ph—X. Les valeurs des déplacements chimiques des protons *para* de l'aniline, de l'anisol et du bromobenzène indiquent : $q = 0{,}094$, 0,051 et 0,009 e (3), la valeur du moment mésomère du thioanisol, deux fois moindre que celle de l'anisol (4), une charge q de 0,025 e. Ceci étant admis, on trouve :

p-XC_6H_4Y.	μ.	M(X...Y).	m(X, Y).	m(Y, X).
p-aminoanisol............	1,93 (2) (recalc.)	0,32	0,38	0,70
p-aminothioanisol.........	2,58 (5)	0,21	0,80	–
p-bromoanisol............	2,26 (2) (recalc.)	0,03	0	0
p-bromaniline............	2,66 (2)	0,18	–	–

M(X...Y) est dirigé de X vers Y, m(X, Y) de Y vers X, m(Y, X) de X vers Y.

Une valeur aussi grande de m(MeS, N) est en faveur d'une contribution, pour le p-aminothioanisol, d'un schéma $\overset{+}{N} = Ph' = \overset{-}{S}$ [6].

Pour l'aniline, le bromobenzène, l'anisol (et le thioanisol) la R. M. N. indique $q(2) = q(6) \sim q(4)$, $q(3) = q(5) \sim 0$ [3]. Par suite, on a admis que pour o-C_6H_4XY : $m[X, Y(2)] = m[X, Y(4)]$. Pour les dérivés trisubstitués $C_6H_3X(1)\,Y(i)\,Z(j)$ l'additivité des effets permet d'écrire :

$$m[X(1); Y(i), Z(j)] = m[X(1), Y(i)] + m[X(1), Z(j)].$$

2. Le phénol, l'anisol et le thiophénol ont, à l'équilibre, des conformations planes dont la *rigidité* est déterminée par la grandeur de leur énergie de conjugaison [3,1 [7], 3 [8] et 0,6 ou 0,34 [[8], [9]] kcal/mole] entre le substituant et le cycle. L'aniline a sa pyramide de l'azote disposée en sorte que le segment H...H est parallèle au plan du phényle; son énergie de conjugaison serait de 3,5 kcal/mole [10].

Pour les dérivés di- et trisubstitués du benzène étudiés nous avons retenu deux conformations principales : une forme plane *trans* (**t**) où O—H, S—H ou O—Me est disposée en *trans* de C—N ou de C—Br, suivant le cas; une forme gauche de type *cis*, **c'**, dérivée de la conformation plane **c**, trop encombrée.

Les ortho-aminophénol et thiophénol ayant une liaison, O—H ou S—H, acide située dans le plan du phényle, la condition pour que la liaison hydrogène O—H ou S—H...N soit forte requiert que la pyramide de l'azote soit tournée de 90° (en sorte que son segment H...H soit perpendiculaire au phényle) [11] : ceci fixe leur conformation **c'**. Pour les méthoxy-1 amino-2 et méthoxy-1 amino-2 bromo-4 benzènes on a supposé que, dans leur forme **c'**, les deux groupements OMe et NH_2 sont également tournés, de 45°. Dans les formes **c'**, à les supposer présentes, des méthoxy-1 amino-3 bromo-6 et méthoxy-1 amino-4 bromo-6 benzènes le méthoxyle serait perpendiculaire au phényle. Leurs moments seraient, en unités debye :

N°	X (1).	Y (i).	Z (j).	M (t) [a].	M (c) [a].	M (c') [b].	μ (exp.) [c].
1.....	OH	NH_2 (2)	–	1,8 (2,2)	2,7 (3,0)	1,7	1,86 (d)
2.....	SH	NH_2 (2)	–	1,7 (1,2)	2,4 (2,3)	0,4	1,69
2.....	SH	NH_2 (2)	–	1,7 (1,2)	2,3 (2,2)	0,4	1,94 (d)
3.....	OMe	NH_2 (2)	–	1,4 (1,5)	2,2 (2,6)	1,7	1,48
4.....	OMe	NH_2 (2)	Br (4)	2,1 (2,8)	2,7 (3,4)	1,5	2,84
5.....	OMe	NH_2 (3)	Br (6)	3,6	1,7	3,1	3,82
6.....	OMe	NH_2 (4)	Br (6)	3,3	2,1	2,4	2,82

[a] La valeur indiquée entre parenthèses a été calculée en ignorant les termes m(X, Y). μ(PhOH) = 1,47 D (b), θ = 90° [4]; μ(PhOH) = 1,86 D (d) [12]; μ(PhSH) = 1,22 D (b), θ = 47°; μ(PhSH) = 1,33 D (d) [12] (b : benzène, d : dioxanne).

[b] On a tenu compte de la rotation des groupes dans l'évaluation des moments mésomères et d'interaction, et pour **c'(1)** de la polarité, Δμ, de la liaison hydrogène O—H...N, supposée égale à celle (0,85 D) du complexe PhOH...Et_3N [12] [ce terme peut être négligé pour **c'(2)**].

[c] Dans le benzène, sauf indication contraire : d, dioxanne.

Le moment 1,86 D (d) de l'*ortho*-aminophénol est en accord avec ceux calculés pour **t** et **c'**, ou pour un mélange de ces deux formes. **t** est à préférer car le spectre infrarouge de ce phénol, en solution dans CCl_4, n'indique pas de liaison hydrogène intramoléculaire O—H...N ([13]). Ce résultat laissait présager une conformation *trans* pour l'*ortho*-aminothiophénol car, en soi, une liaison S—H...N est moins forte qu'une liaison O—H...N ([12]). Il n'en est pas ainsi : le spectre infrarouge de l'*ortho*-aminothiophénol (dissous dans CCl_4) indique que la molécule est préférentiellement sous une conformation *cis* chélatée ([14]).

Conformément à l'expectative, les composés ayant en *ortho* du méthoxyle un groupe NH_2 ou Br, ont une conformation plane *trans* [([15]), ([16])].

(*) Séance du 19 février 1968.

([1]) H. Lumbroso, D. M. Bertin et Mlle N. Marziano, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 540.
([2]) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.
([3]) T. K. Wu et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2796.
([4]) H. Lumbroso et Mme G. Dumas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 651.
([5]) H. Lumbroso et R. Passerini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 311 et 740.
([6]) *Cf.* V. Baliah et M. Uma, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 455.
([7]) Pham Van Huong, M. Couzi et J. Lascombe, *J. Chim. phys.*, 64, 1967, p. 1056.
([8]) H. Lumbroso, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 206.
([9]) K. O. Simpson et E. T. Beynon, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2796.
([10]) J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 428.
([11]) W. G. Schneider, *J. chem. Phys.*, 23, 1955, p. 26.
([12]) H. Lumbroso et D. M. Bertin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 532; Cl. Pigenet et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 262, série C. 1966, p. 1221.
([13]) H. Musso et G. Sandrock, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2076.
([14]) P. G. Puranik et V. Kumar, *Current Sci.* (India), 31, 1962, p. 179.
([15]) H. Lumbroso et G. Palamidessi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3150.
([16]) *Voir* W. F. Anzilotti et B. C. Curran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 607.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Istituto di Chimica Industriale della Università degli Studi,*
Catane, Italie.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la capacité calorifique du méthyl-2 thiazole de* 5 *à* 300°K. Note (*) de MM. **Paul Goursot** et **Edgar F. Westrum Jr**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La mesure de la variation de capacité calorifique du méthyl-2 thiazole entre 5 et 300°K a permis de calculer les fonctions thermodynamiques classiques et de mettre en évidence l'existence d'une phase cristalline métastable qui a pu être complètement étudiée.

Introduction. — La mesure de la variation de la capacité calorifique du méthyl-2 thiazole entre 5 et 300 °K a été effectuée en utilisant un calorimètre quasi adiabatique [1] et à l'aide des méthodes de calcul décrites en détail par ailleurs.

Résultats expérimentaux. — La mesure de la chaleur spécifique, C_p, et l'étude de la courbe de refroidissement obtenue dans les conditions expérimentales suivantes : temps de refroidissement compris entre 0,5 et 10°K/h, pas d'agitation, récipient métallique, ont permis de mettre en évidence l'existence d'une forme métastable dont l'existence n'avait pas été signalée jusqu'ici. La fusion de la forme stable du méthyl-2 thiazole a été étudiée et les résultats suivants obtenus : température de fusion $(T_f) = 248{,}43°K$; enthalpie de fusion $(\Delta H_f) = 2\,906{,}9$ cal/mole; entropie de fusion $(\Delta S_f) = 11{,}70$ unités entropiques. Meyer [2] à la suite d'une étude de la température de début de cristallisation donne les résultats suivants : $T_f = 248{,}25°K$ et $\Delta H_f = 2\,786{,}7$ cal/mole. La pureté de l'échantillon utilisé a été évaluée en traçant la courbe représentant la température de fusion, T_f observée au cours d'une série d'expériences portant sur la fusion fractionnée de la forme stable en fonction de l'inverse de la fraction fondue, 1/F. La fraction molaire d'impureté soluble dans la phase liquide, insoluble dans la phase solide, a été évaluée à 0,0040. La fusion de la phase métastable est caractérisée par les résultats suivants $T_f = 246{,}53°K$, $\Delta H_f = 2\,712{,}66$ cal/mole, $\Delta S_f = 11{,}0$ unités entropiques. Une surfusion allant jusqu'à 15°K a été observée au cours de l'étude de courbes de refroidissement, et l'échantillon utilisé a cristallisé régulièrement dans la forme métastable avant de se transformer en la forme stable. Dans l'intervalle de températures compris entre 170 et 210°K, la forme métastable n'a pu être conservée plus de 36 h, et s'est transformée en la forme stable avec un dégagement thermique voisin de 140 cal lors des diffétentes tentatives effectuées en vue de mesurer la capacité calorifique dans ce domaine de température. Par contre aucune difficulté n'a été rencontrée pour conserver cette forme métastable entre 5 et 170°K. L'entropie de fusion de la forme métastable étant plus faible que celle de la forme stable, la structure cristalline de la forme métastable doit être moins ordonnée que celle de la phase stable. L'existence de formes

cristallines métastables du benzothiophène ([4]), de méthyl-3 thiophène ([5]) du benzothiazole ([3]), et du méthyl-2 thazole peut être due à l'accroissement de l'encombrement stérique au voisinage de l'atome de soufre, car aucune forme cristalline métastable n'a pù être mise en évidence pour le thiophène ([6]) ni pour le thiazole ([7]). Les mesures de capacités calorifiques portant sur les formes cristallines stable et métastable entre 5 et 300°K ont permis de calculer les fonctions thermodynamiques : H^0_T-H^0_0 (enthalpie standard) S^0_T (entropie standard), et $(G^0_T-H^0_0)/T$ (fonction de Gibbs). Les résultats sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Fonction thermodynamique de la phase stable du méthyl-2 thiazole (*).

T.	C_p.	S^0.	$H^0_T - H^0_0$.	$-\frac{G^0 - H^0_0}{T}$.
25	4,741	2,38	41,56	0,719
50	9,687	7,43	231,00	2,812
100	14,013	15,58	831,00	7,268
200	21,040	27,31	2564,00	14,497
273,15	35,040	47,53	7501,00	20,070
298,15	36,010	50,64	8339,00	22,50

(*) Unités : cal, mole, °K.

CONCLUSION. — La mesure de capacité calorifique du méthyl-2 thiazole a été réalisée entre 5 et 300°K. Les fonctions thermodynamiques classiques ont été calculées à partir de ces résultats. L'existence d'une forme cristalline métastable de ce composé a été mise en évidence.

(*) Séance du 12 février 1968.

([1]) E. F. WESTRUM Jr, *Chem. Educ.*, 39, 1962, p. 443.
([2]) H. JUSTICE, *Ph. Dissertation*, The University of Michigan, Ann. Arbor, Michigan, 1961.
([3]) R. MEYER, *D. E. S. de Chimie*, Université d'Aix-Marseille, 1963.
([4]) H. L. FINKE, M. E. GROSS, J. F. MESSERLY et G. WADDINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 854.
([5]) J. P. MC CULLOUGH, S. SUNNER, H. L. FINKE, W. N. HUBBARD, M. E. GROSS, R. E. PENNINGTON, J. P. MESSERLY, W. D. GOOD et G. WADDINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5075.
([6]) G. WADDINGTON, J. W. KNOWLTON, D. W. SCOTT, G. D. OLIVER, S. S. TODD, W. N. HUBBARD, J. C. SMITH et H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 797.
([7]) P. GOURSOT, E. F. WESTRUM Jr et METZGER (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
Marseille, Bouches-du-Rhône
et *Department of Chemistry,*
University of Michigan, Ann. Arbor, Michigan U. S. A.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les oscillations du potentiel électrique, au cours du polissage électrolytique d'une anode de cuivre dans l'acide orthophosphorique.* Note (*) de M. **Bernard Pointu**, présentée par M. Paul Pascal.

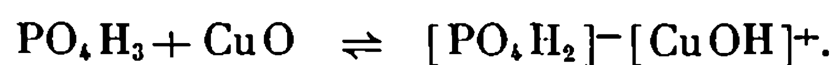
Nous avons tracé avec précision les courbes potentiel-temps et proposé une interprétation des divers types de courbes obtenues. L'influence des oscillations du potentiel électrique sur le polissage a été envisagée.

Au cours du polissage électrolytique du cuivre, des oscillations spontanées du potentiel anodique ont été observées ([1]) dans la zone du palier de densité de courant. Ce phénomène est interprétable par la formation et destruction périodique d'un film d'oxyde cuivrique sur l'électrode. Le phosphate $PO_4H_2(CuOH)$ mis en évidence ([2]) dans la couche visqueuse est en équilibre avec l'acide de la solution et l'oxyde CuO recouvrant l'anode. L'oxyde se renouvelle sans cesse, avec une vitesse plus grande sur les aspérités, et cela se traduit par une succession d'équilibres détruits et reformés du complexe hydroxylé. Nous avons employé un voltmètre numérique, affichant la différence de potentiel anode-électrode de référence, et tracé les courbes d'oscillation potentiel-temps (*fig.* 1), en filmant les indications du voltmètre à la vitesse de 12 images par seconde.

Si l'amplitude et la période du phénomène varient avec les conditions expérimentales, l'allure des courbes obtenues est invariable et reproductible; la densité de courant varie toujours en sens inverse du potentiel.

L'étude des phénomènes électrocapillaires au cours du polissage ([3]) et les résultats acquis par D. Laforgue-Kantzer ([4]) nous ont conduit à envisager l'interprétation suivante de ces courbes :

Selon la branche AB de la courbe se forme le complexe $[CuOH]^+$; la densité de courant est constante et correspond à sa valeur sur le palier de polissage. A partir du point B s'établit l'équilibre chimique



$$PO_4H_3 + CuO \rightleftharpoons [PO_4H_2]^-[CuOH]^+.$$

La couche de CuO se forme progressivement et recouvre complètement l'anode au point C de la courbe, formant un condensateur de très faible épaisseur; sa charge augmente jusqu'au point D où est atteint le potentiel de rupture et où il y a destruction du film de CuO; selon la branche de courbe DE, il y aurait reconstitution de l'équilibre chimique décrit plus haut et déplacement de charges vers l'interface anode-solution. Le tracé EFG

correspond à l'apport d'ions OH^- sur l'anode et le nombre d'ions cuivre arrachés du métal augmente; l'énergie potentielle de la double couche d'Helmholtz croît et au point F il y aurait arrachement d'une « couche » d'ions cuivre d'où la chute de potentiel et l'augmentation de la densité de courant selon FG. Au point G la charge d'espace s'oppose à la décharge de l'anode, puis un nouveau cycle se reproduit.

Avec ces oscillations de relaxation apparaît un brillantage de la surface anodique, elles ne se reproduisent plus quand le polissage est réalisé. Le lien existant entre les oscillations et le polissage a été confirmé par la

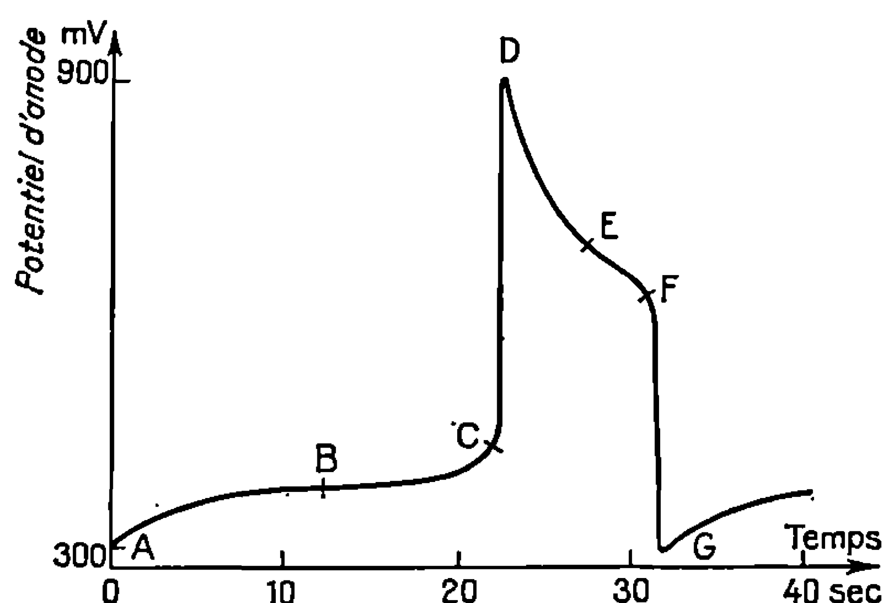


Fig. 1.

production d'oscillations à l'aide d'un oscillateur de T. B. F. Les courbes de réponse de la cellule, à une tension alternative injectée entre anode et cathode, présentent l'allure de l'une ou l'autre des figures 2 et 3.

Les courbes de la figure 2 sont obtenues quand le processus de brillantage est déjà apparu. Aussi dans leur interprétation ne faisons-nous pas intervenir la formation d'un film de CuO. Ces courbes de réponse sont en phase avec le signal d'entrée et correspondent à des réactions électrochimiques imposées par la variation sinusoïdale du potentiel injecté. La variation de densité de courant s'effectue dans le même sens que la variation de potentiel.

Les courbes de la figure 3 sont obtenues quand on branche le générateur T. B. F. dès qu'on atteint le palier de densité de courant, c'est-à-dire dans une région où des oscillations spontanées peuvent exister. Il y a synchronisme et résonance entre un régime oscillatoire forcé et un régime oscillatoire spontané préexistant. Le potentiel et la densité de courant varient en sens inverses.

Ces oscillations périodiques du potentiel sont liées au micropolissage de la surface anodique comme nous l'ont montré les microphotographies

des surfaces étudiées. Le nivellement de la surface est obtenu, selon deux processus simultanés :

Il y a dissolution préférentielle des aspérités de surface, l'oxyde cuivrique se forme d'abord dans les creux qui sont passivés les premiers. De plus la densité de courant sur les pics est supérieure à celle qui existe sur les creux, par suite d'un gradient de concentration plus élevé dans la couche visqueuse au niveau des aspérités.

Par ailleurs, la tension superficielle du métal, subit des fluctuations si le potentiel varie périodiquement ([5]). Nous avons montré ([3]) que les défor-

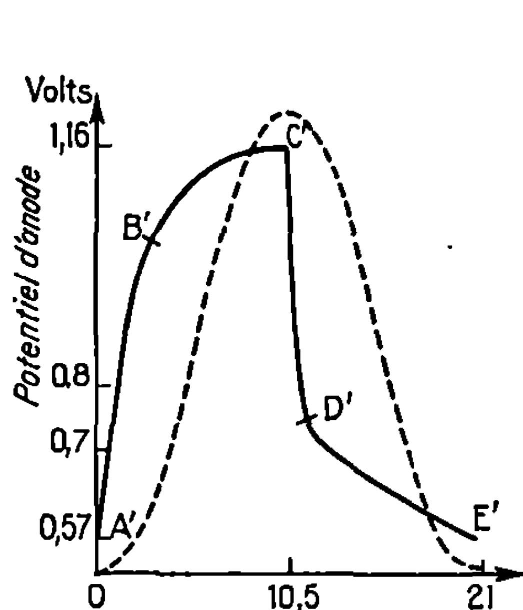


Fig. 2.

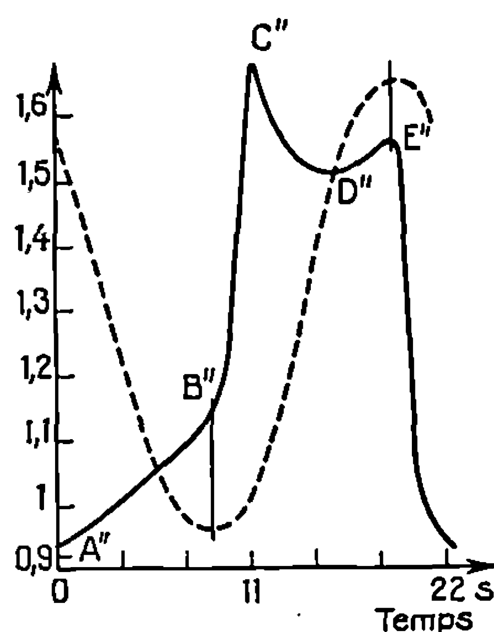


Fig. 3.

------- Signal alternatif injecté entre anode et cathode.

——— Courbe de réponse de la cellule.

mations du métal qui en résultent sont suffisantes pour contribuer au polissage en créant un fluage de la surface. Il est alors concevable que la création artificielle d'oscillations de potentiel puisse améliorer l'état de poli de la surface ([4]).

(*) Séance du 12 février 1968.

([1]) *Voir*, par exemple : L. Meunier, *C. R.* 2e *réunion C.I.T.C.E.*, Milan, 1950, p. 242; T. P. Hoar et J. A. S. Mowat, *Nature*, 165, 1950, p. 64; S. Feliu et M. Serra, *C. R.* 6e *réunion C.I.T.C.E.*, Poitiers, 1954, p. 483; W. J. Mc G. Tegart et R. G. Vines, *Rev. Metal*, 48, 1951, p. 245.

([2]) D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 547.

([3]) B. Pointu, *Thèse Doctorat de spécialité*, Lyon, n° 247, 1967.

([4]) D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta*, 6, 1962, p. 189.

([5]) B. Pointu, D. Laforgue-Kantzer et A. Laforgue, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 500.

(*Université de Lyon, Faculté des Sciences,*
Section de Recherches de Mécanique ondulatoire appliquée,
43, boulevard du Onze-Novembre, Villeurbanne, Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Activité électrocatalytique d'alliages binaires très riches en nickel.* Note (*) de MM. CLAUDE EDON, BERNARD GOUÉ et LOUIS GUITARD, présentée par M. Georges Champetier.

Modification de l'activité électrocatalytique d'alliages binaires, très riches en nickel, par précipitation ou démixtion.

En général, seuls certains atomes ou groupes d'atomes de la surface d'un matériau sont responsables de son activité catalytique. Ces centres actifs, dans certains cas, peuvent être identifiés aux défauts de structure de la masse de contact.

Ainsi, dans le cas du nickel, Uhara et coll. ([1]) ont montré que lacunes et dislocations introduites dans la structure du métal par écrouissage sont responsables de son activité catalytique.

Les défauts ainsi créés sont un cas particulier du déplacement d'atomes hors de leur position d'équilibre.

Nous avons voulu savoir si un tel déplacement réalisé par les traitements de précipitation et de démixtion de solutions solides binaires sursaturées nickel-béryllium et nickel-aluminium très riches en nickel entraîne une modification de l'activité catalytique de ces matériaux.

Par ces traitements, il est possible d'obtenir différentes sortes de défauts de structure depuis les défauts ponctuels que constituent les atomes de soluté et les lacunes de la solution solide sursaturée obtenue par trempe, jusqu'aux gros défauts constitués par des précipités à l'équilibre, en passant par les zones de préprécipitation et les précipités intermédiaires ([2]).

Cette évolution de la structure peut être mise en évidence par des mesures de dureté et de résistivité.

Les alliages Ni-Be et Ni-Al sont élaborés par fusion sous vide puis sous argon au four H. F. à partir des métaux de pureté suivante : Ni 99,95-Be 99,97-Al 99,995. Les lingots d'environ 150 g sont obtenus sans coulée dans des creusets en alumine refroidis par un courant d'argon. Un recuit de 100 h permet d'homogénéiser les lingots qui, par la suite, sont transformés à froid, soit en plaquettes, soit en fils.

L'activité catalytique mesurée est celle qui correspond au dégagement électrolytique de l'hydrogène. Pour cela, nous utilisons une méthode potentio-dynamique : enregistrement des variations du courant engendrées par une variation linéaire de la tension appliquée à l'échantillon (1 V/mn entre + 300 et —1070 mV) par rapport à une électrode de référence Hg.HgO, en milieu basique (KOH 5 N), avec une contre-électrode de platine. Pour chaque échantillon, le courant cathodique est relevé au potentiel de —950 mV/Hg.HgO.

1. ALLIAGE Ni-Be A 1,7 % EN POIDS DE BÉRYLLIUM. — Des mesures de résistivité au pont double de Thomson ont été effectuées sur un fil de 1 mm de diamètre et 30 cm de long, porté 1 h 30 mn à 1050°C, trempé à l'eau et ayant subi des revenus isochrones successifs de 3 h à des températures croissantes. Les résultats obtenus nous ont montré une évolution continue de la structure.

Des plaquettes de 20×10 mm et de 1 mm d'épaisseur ont été maintenues 2 h 30 mn à 1000°C et trempés à l'eau. Après nettoyage de la surface au papier abrasif (grade 600), des revenus isochrones de 4 h ont été effectués à des températures croissantes, les plaquettes étant enfermées sous vide (10^{-2} mm de mercure) dans des ampoules de pyrex ou de quartz.

Les tests électrochimiques et des essais de dureté sous charge réduite (microduromètre « Leitz »; charge : 200 g) ont été effectués sur les mêmes échantillons.

Nous observons (tableau I) que, corrélativement à la variation de dureté,

TABLEAU I.

Nickel-béryllium.

Températures de revenu (°C)...	200.	300.	400.	500.	600.
V. H. N. ($kg.mm^{-2}$)...	140	110	160	260	210
I ($\mu A.10^2$)............	7	12	18	23	18

il y a variation de l'activité électrocatalytique qui passe par un maximum pour une température de revenu de 500°C.

L'évolution de la structure correspondrait à la formation de zones de préprécipitation (avec distorsion de la matrice), puis de précipités intermédiaires quand la température de revenu augmente ([3]).

2. ALLIAGES Ni-Al A 6,7 % EN POIDS D'ALUMINIUM. — Des fils de 10 cm de long et de 1 mm de diamètre ont été portés 1 h 30 mn à 1100°C et trempés à l'eau, puis revenus 1 h 30 mn à des températures croissantes comme précédemment.

Nous observons (tableau II) un maximum relatif de l'activité électrocatalytique très important vers 500°C.

TABLEAU II.

Nickel-aluminium.

Températures de revenu (°C).	150.	300.	400.	500.	600.	700.	800.
I (mA).............	10	110	50	1000	550	230	260

Au cours de ces revenus, il y aurait formation de noyaux enrichis en aluminium puis de structure intermédiaire quadratique ([4]).

Les résultats obtenus au cours de cette étude semblent bien indiquer qu'une modification de la structure d'alliages très riches en nickel par précipitation (Ni-Be) ou démixtion (Ni-Al) entraîne une modification des propriétés catalytiques des matériaux (5).

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) I. UHARA, S. KISHIMITO, T. HIKINO, Y. KAGEYAMA, H. HAMADA et V. NUMATA, *J. Phys. Chem.*, 67, n° 5, 1963, p. 996.

(2) A. GUINIER, *Advance in materials research in the NATO nations*, Pergamon Press, 1963, p. 81.

(3) YU. TYARPKIN, *Dock. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 154, 1964, p. 2578. Trad. angl. *Soviet Physics Doklady*, 9, n° 1, juillet 1964.

(4) J. MANENC, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1119.

(5) R. Courtois a apporté une efficace collaboration technique.

(Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, route de Nozay, Marcoussis, Essonne.)

MÉTALLURGIE. — *Corrosion de l'argent en milieu* AgCl-LiCl.KCl *fondu. Application à l'électrode de référence* Ag/AgCl. Note (*) de MM. **Guy Chauvin**, **Henri Coriou** et **Pierre Jarny** présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie, dans des conditions isothermes et non isothermes, la corrosion de l'argent en milieu AgCl-LiCl.KCl fondu, en fonction de la concentration en AgCl. On montre, en particulier, que ce facteur a surtout une grande influence en présence d'une gradient thermique, en raison de la nature intergranulaire de la corrosion.

Les résultats permettent d'expliquer les ruptures accidentelles observées sur le fil d'argent d'une électrode de référence Ag/AgCl.

Cette étude est relative à la corrosion de l'argent dans un bain de chlorures fondus AgCl-LiCl.KCl (eutectique), à 425°C, en fonction de la concentration en AgCl. Elle s'intègre dans le cadre de travaux sur le mécanisme de fonctionnement de l'électrode de référence Ag/AgCl dans l'eutectique LiCl.KCl [1].

Les expériences sont réalisées, d'une part en milieu isotherme, d'autre part en présence d'un gradient thermique localisé au niveau du bain, c'est-à-dire dans les conditions normales d'utilisation du fil d'argent de l'électrode de référence. On opère, sous atmosphère d'argon, dans une cellule de verre « pyrex » contenant 700 g d'eutectique LiCl.KCl déshydraté par un barbotage de gaz chlorhydrique [2]. La concentration en AgCl varie de 2.10^{-5} à 3.10^{-2} en fraction molaire. La durée de chaque essai est de 24 h.

Pour l'étude de la corrosion en milieu *isotherme*, on utilise des plaques ($50 \times 50 \times 1$ mm) d'argent pur (Ag 99,99 %), à l'état laminé à chaud et recuit, de structure équiaxe, placées soit horizontalement dans la section médiane du bain, soit verticalement et complètement immergées.

Les résultats sont exprimés par le courbe A (*fig.* 1). Ils montrent que, dans des conditions isothermes, la corrosion est faible; elle se manifeste par une légère perte de métal qui s'accentue lentement lorsque la concentration en AgCl augmente. Un examen micrographique confirme que l'attaque est superficielle, avec toutefois des amorces de pénétration aux joints de grains.

L'étude de la corrosion en milieu *non isotherme* s'effectue sur des plaques d'argent, identiques aux précédentes, suspendues verticalement dans le bain et à demi immergées. Ces plaques sont situées dans un gradient thermique dû à la chute de température à l'interface atmosphère d'argon-électrolyte fondu. Ce gradient est localisé au niveau du bain dans une zone de 1 cm environ et correspond à une variation de température de l'ordre de 50°C. Le fil d'argent d'une électrode de référence fonctionne parfois dans de telles conditions, en particulier quand la circulation d'argon y est trop rapide. La courbe B (*fig.* 1) traduit les résultats. La perte de métal, rapportée à l'unité de surface immergée, est dans ce cas très élevée.

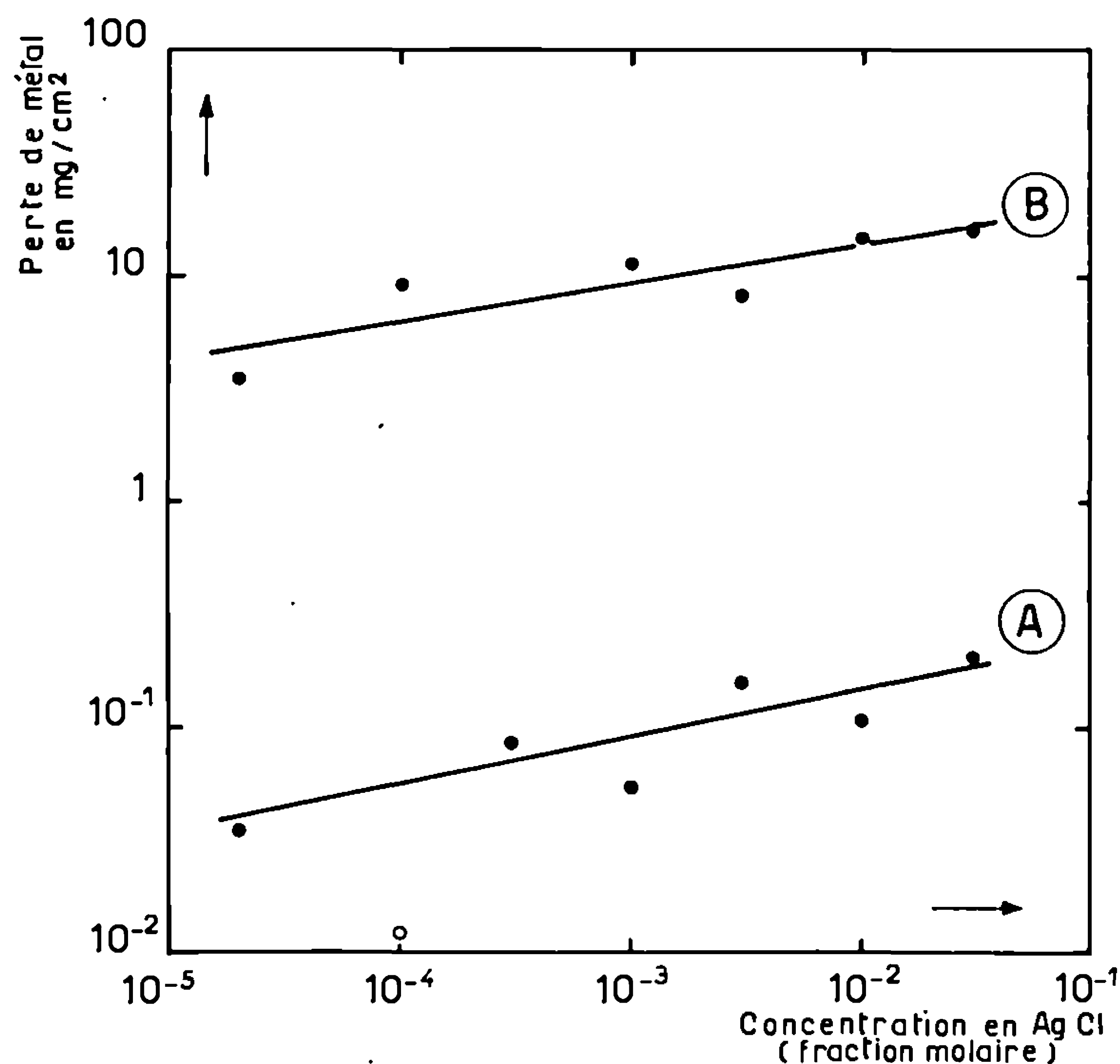


Fig. 1. — Corrosion de l'argent en fonction de la concentration en AgCl. (Durée des essais : 24 h.)

Courbe A : Plaques d'argent totalement immergées;
» B : » » à demi immergées.

L'examen micrographique révèle la nature intergranulaire de la corrosion (*fig.* 2).

Par ailleurs, on observe, au niveau du bain, la présence de dendrites en quantité d'autant plus importante que la concentration en AgCl est plus élevée, surtout à partir de 10^{-3} fraction molaire. La micrographie révèle que, dans cette zone, se sont également formés de gros cristaux à caractère épitaxique (*fig.* 3), à partir desquels croissent les dendrites. Il s'est donc produit un « transfert de masse » : corrosion dans la zone chaude (sein du bain) et dépôt dans la zone froide (niveau du bain).

En comparant les courbes A et B de la figure 1, on remarque que la perte de métal en présence d'un gradient thermique (courbe B) peut être environ 100 fois plus importante que celle relevée en milieu isotherme (courbe A). Cette différence de comportement résulte de la nature *intergranulaire de la corrosion* : la perte de métal est due en grande partie à des grains déchaussés.

Ces résultats sont susceptibles d'être appliqués à l'électrode de référence Ag/AgCl dans l'eutectique LiCl.KCl. En effet, au cours de l'utilisation de cette électrode, il se produit dans certains cas une corrosion accidentelle du fil d'argent pouvant donner lieu à une rupture du fil au voisinage immédiat du niveau du bain (remontée du bain par capillarité). En conséquence, le circuit électrique est fréquemment coupé et la mesure de potentiel



Fig. 2. — Aspect de la corrosion intergranulaire de l'argent.
(AgCl : 3.10^{-2} en fraction molaire; durée : 24 h.)



Fig. 3. — Cristaux épitaxiques d'argent déposés par transfert de masse.
(AgCl : 3.10^{-2} en fraction molaire; durée : 24 h.)

interrompue. D'après l'étude de corrosion ci-dessus on conçoit que cette rupture du fil dépend directement du gradient thermique et qu'elle est d'autant plus probable que la concentration en AgCl est plus élevée. Ces différents aspects ont été confirmés expérimentalement.

Il est possible de remédier à ces ruptures accidentelles en évitant tout facteur susceptible de créer un refroidissement au niveau du bain, par exemple une circulation trop rapide d'argon; on peut également n'immerger le fil d'argent que pendant les mesures. Enfin, une autre solution consisterait à protéger le fil d'argent au niveau du bain par une gaine à base d'oxydes réfractaires.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) G. Chauvin et H. Coriou, Communication à la XVe *Réunion du Comité international de Thermodynamique et de Cinétique électrochimique*, Londres, septembre 1964 (texte non publié).

(2) G. Boisde, G. Chauvin et H. Coriou, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 375.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion aqueuse et d'Électrochimie,
C. E. N., Saclay, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dégradation photochimique des films de polybutadiène* cis, 1-4, *en présence d'oxygène.* Note (*) de M. **Claude Moré**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polybutadiène, sous l'action de l'absorption d'une quantité déterminée de lumière monochromatique, subit d'abord une réaction de réticulation. La lumière et plus particulièrement le proche ultraviolet, catalyse énergiquement les réactions avec l'oxygène de l'air pour donner un film résiduaire contenant 18 % de cet élément.

Dans une Note précédente [1], nous avons rapporté les résultats obtenus, lors de l'exposition d'un film mince de polychloroprène à un rayonnement monochromatique ultraviolet ayant une énergie définie et mesurée. Cette méthode a été appliquée ici au polybutadiène *cis*, 1-4, en vue de déterminer au mieux l'aspect de la dégradation photochimique.

Les échantillons sont des films de 40 à 50 μ d'épaisseur préparés à partir d'un polybutadiène *cis*, 1-4 à 99 % en solution dans le benzène. Le polymère a été purifié par précipitations successives dans le méthanol jusqu'à obtention de l'analyse élémentaire suivante :

	C.	H.
Composition théorique (%)	88,88	11,11
» trouvée (%)	88,57	11,21

Les films ainsi obtenus ont été soumis à l'action des radiations monochromatiques de longueurs d'onde de 302, 366, 405 et 435 mμ.

L'analyse élémentaire par combustion a permis de déterminer l'efficacité de ces différentes longueurs d'onde quant à la quantité d'oxygène fixée sur le film résiduaire. Les résultats de ces analyses sont portés ci-après, ainsi que la quantité de lumière absorbée dans chacun des cas :

Nombre de photons absorbés.	C %.	H %.	O %.
Film non irradié	88,57	11,21	–
» irradié à 302 mμ ($1,50.10^{20}$)	85,15	10,53	4,32
» » à 366 » ($1,60.10^{20}$)	84,82	11,10	4,08
» » à 405 » ($1,55.10^{20}$)	87,20	10,72	2,08
» » à 435 » ($1,60.10^{20}$)	87,47	10,59	1,94

Ces résultats sont ceux obtenus par des analyses effectuées le jour même de l'interruption des irradiations.

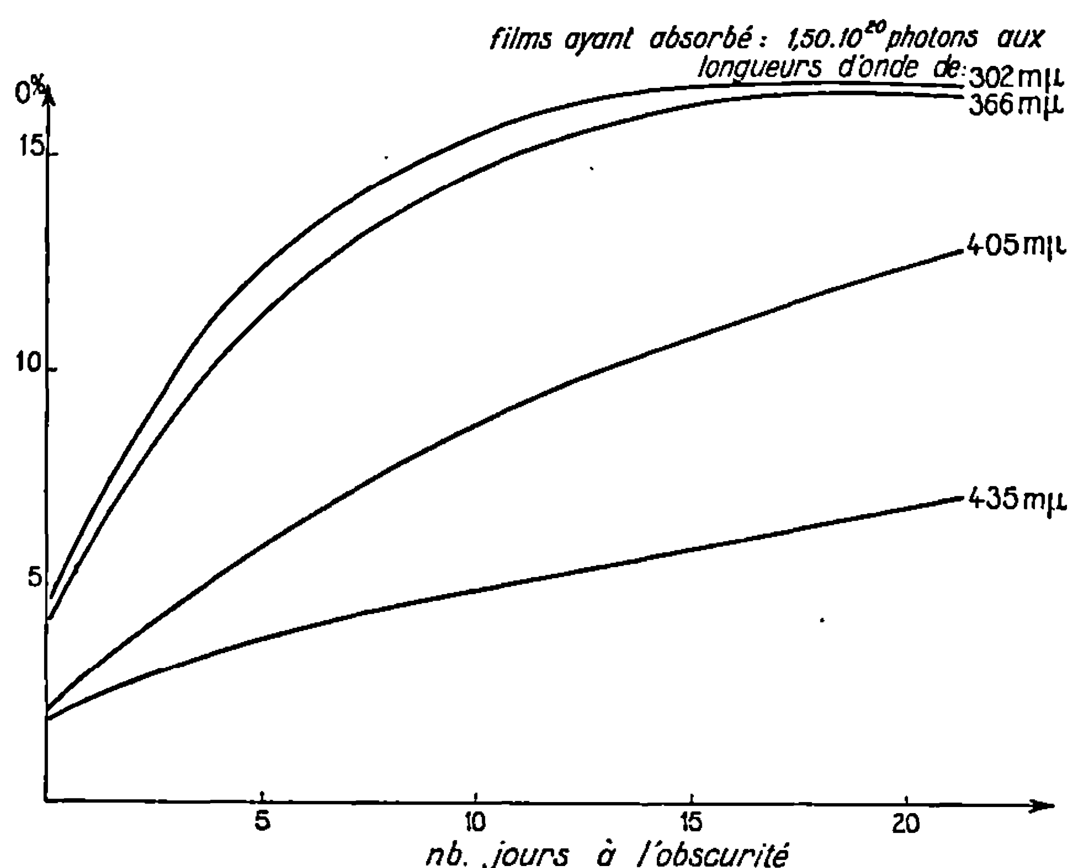
Les longueurs d'onde de 302 et 366 mμ semblent donc les plus actives. Les différents films ainsi exposés ont absorbé des quantités de lumière équivalentes, représentant $(1,55 \pm 0,05).10^{20}$ photons pour 30 mg de substance.

Le rendement quantique de la réaction d'oxydation du polybutadiène rapporté à la molécule d'oxygène est ici de 0,16 pour la longueur d'onde de 302 mμ.

Cette réaction d'oxydation ne s'effectue qu'en surface du film au contact de l'air. En effet, pour des quantités équivalentes de photons absorbés, mais pour des épaisseurs différentes, nous avons relevé des poids égaux en oxygène fixé.

	Nombre de photons absorbés à 302 mμ.	Teneur en O %.	Soit en poids d'O_2 fixé (mg).
Film irradié de 30 mg........	$1,50.10^{20}$	4,23	1,27
» » 52 »	$1,50.10^{20}$	2,46	1,27
» » 80 »	$1,50.10^{20}$	1,55	1,24

En outre, l'action des rayons ultraviolets en profondeur aboutit à une réticulation du polymère. Cette réaction est mise en évidence par une totale insolubilité du film après quelques heures seulement d'exposition.



Nous avons constaté, au cours de ces expériences que la réaction de fixation de l'oxygène continue après l'arrêt des expositions aux ultraviolets. De ce fait ceux-ci jouent le rôle d'initiateur d'oxydation, cette réaction devenant ensuite autocatalytique.

Ainsi des films identiques en poids ayant absorbé des quantités égales de photons, ont été abandonnés à l'air dans l'obscurité. Les analyses élémentaires effectuées au cours du vieillissement ont donné des teneurs en oxygène fixé par les échantillons, croissantes avec le temps. Ces teneurs atteignent un maximum de 16 à 18 % ; cette valeur ensuite reste inchangée quelle que soit la durée du vieillissement à l'obscurité.

Les résultats de ces expériences sont interprétés graphiquement ci-dessus (*figure*).

Nous avons cherché à mettre en évidence les modifications structurales résultant de cette absorption. Il a été possible de déterminer des indices d'acide sur les films de polybutadiène, après exposition. Les résultats obtenus confirment l'efficacité des radiations ultraviolettes de 302 et 366 mμ

déjà indiquées. Quelle que soit la longueur d'onde, l'oxygène fixé sous forme de groupe acide représente 25 à 30 % environ de sa teneur globale; d'autre part nous avons relevé la présence de peroxydes.

Les spectres infrarouges montrent très rapidement une bande d'absorption à 2,90 μ due aux groupes hydroxyles. La formation de fonctions carboxylées est mise en évidence par une forte bande d'absorption correspondant aux groupes ($>C=O$). Elle comprend une bande d'absorption à 5,80 μ ($>C=O$ aldéhydique), et une autre à 5,90 μ ($>C=O$ cétonique et carboxylique). Les groupes COOH se forment très probablement à partir des aldéhydes provenant eux-mêmes de la scission des doubles liaisons. La bande d'absorption à 6 μ, due à la double liaison diminue progressivement au cours de l'irradiation.

Le phénomène de photodégradation a été suivi par spectrographie dans l'ultraviolet. Avant exposition, le spectre témoigne de l'insaturation par une large bande caractéristique à 215 mμ. Au cours de l'irradiation apparaissent progressivement deux bandes d'absorption larges et intenses à 240 et 280 mμ. Ces bandes sont attribuables aux carbonyles conjugués [(2), (3)].

L'ensemble de ces résultats tend à montrer l'influence de l'oxygène de l'air dans la photodégradation du polybutadiène, où il est fixé principalement sous forme de fonctions carboxylées et carbonylées. Les réactions photochimiques effectuées aux longueurs d'onde de 302 et 366 mμ sont les plus actives, aboutissant à une réticulation poussée du polymère.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) C. Moré, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 872.
(2) L. K. Evans et A. E. Gillam, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 815.
(3) R. B. Woodward, *J. Chem. Amer. Soc.*, 63, 1941, p. 1123.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, C. N. R. S., rue H.-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE — *Préparation, par copolymérisation séquencée anionique, de gels réticulés de porosité déterminée.* Note (*) de MM. **Jean Herz**, **Paul Weiss** et **Paul Rempp**, transmise par M. Georges Champetier.

La préparation de gels réticulés par copolymérisation séquencée anionique de styrène et de divinylbenzène, sous l'action d'un promoteur bifonctionnel, permet d'obtenir des produits de porosité déterminée et dans lesquels la taille des pores est sensiblement constante.

Lorsqu'on soumet une solution de styrène et de divinylbenzène (DVB) à l'action d'un promoteur radicalaire, on obtient un gel réticulé gonflé de solvant. Comme dans tout processus de copolymérisation radicalaire, ce sont les lois de la probabilité qui déterminent la succession des motifs monomères, en fonction des concentrations et des rapports de réactivités radicalaires respectifs. Cela implique que la distribution des séquences linéaires comprises entre deux points de ramification successifs est fort large. Au sein d'un échantillon de gel, la taille des mailles fluctue donc considérablement. Cette « polydispersité de mailles » est encore aggravée par le fait que le DVB se polymérise relativement plus vite que le styrène [1] : le degré moyen de réticulation varie donc lui-même en fonction du taux de conversion.

Il pouvait cependant paraître intéressant de préparer des gels dans des conditions telles que les mailles soient, au sein d'un échantillon, de taille sensiblement uniforme. Ce résultat ne pouvait être atteint que s'il était possible de maintenir sensiblement constante la longueur des séquences comprises entre deux points de ramification successifs. Pour atteindre cet objectif on pouvait envisager d'utiliser la copolymérisation séquencée anionique du styrène et du divinylbenzène.

Il a été montré récemment [2] que lorsqu'on ajoute du divinylbenzène à une solution de poylstyrène « vivant » monocarbanionique (promoteur : butyllithium ou cumylpotassium) on obtient des polystyrènes « en étoile », constitués d'un nodule de poly-DVB réticulé entouré et protégé par les n chaînes linéaires de polystyrène qui l'entourent. Le milieu réactionnel demeure homogène et le nombre de branches n des molécules en étoile atteint facilement et dépasse souvent la dizaine [3].

Si l'on effectue une telle copolymérisation séquencée anionique sous l'action d'un promoteur bifonctionnel tel que le tétramère disodique de l'α-méthylstyrène, la formation de nodules de poly-DVB se produit aux deux extrémités de chaque chaîne; il y a donc gélification. Dans un premier temps on amorce la polymérisation de styrène à l'aide d'un promoteur bifonctionnel, en solution dans le tétrahydrofuranne. Dans ces conditions le degré de polymérisation moyen en nombre est donné par le rapport des quantités de monomère et de promoteur mises en jeu, et la polydispersité

est faible ([4]). Dans un deuxième temps on se sert des extrémités organométalliques du polymère « vivant » pour amorcer la polymérisation du divinylbenzène. Une forte agitation est nécessaire, au moment de l'addition, car la gélification du milieu se produit très rapidement en raison des pontages multiples auxquels la polymérisation du DVB donne naissance. Les sites organométalliques doivent ensuite être désactivés par addition de quelques gouttes de méthanol, et l'on peut ensuite broyer le gel dans un excès de précipitant, pour l'obtenir sous une forme pulvérulente.

Les premières expériences ont été effectuées dans un appareillage étanche, à basse température et sous atmosphère d'argon sec. Mais la solubilité de l'argon dans le milieu réactionnel est assez forte à basse température et lorsque le gel est ramené à 20° d'innombrables bulles se forment dans toute sa masse, et elles y restent immobilisées. On ne peut donc pas obtenir ainsi un gel macroscopiquement homogène. Pour remédier à cet état de choses, nous avons conçu un appareillage permettant d'effectuer la totalité des opérations, grâce à des joints fragiles, sous vide poussé. Il est donc possible de préparer ainsi des gels d'homogénéité satisfaisante et de porosité définie.

Il convient de noter que cette méthode s'applique également à d'autres systèmes : nous avons préparé des gels réticulés par copolymérisation séquencée anionique de styrène avec du diméthacrylate de glycol (DMG), de vinylpyridine avec le DMG, de méthacrylate de méthyle avec le DMG.

L'intérêt de ce mode de préparation de gels réticulés ([5]) ne se limite pas au fait que la distribution des tailles des mailles du réseau y est plus étroite que dans les gels obtenus par les méthodes radicalaires classiques. Il faut en effet remarquer que la longueur moyenne des séquences linéaires comprises entre deux points de ramification, qui conditionne en fait la porosité du gel, peut être déterminée à volonté par le rapport des quantités de monomère (styrène) et de promoteur mises en jeu. La proportion de DVB utilisée pour la gélification ne semble pas avoir une influence déterminante, pourvu qu'elle soit suffisante pour assurer la formation des nodules de pontage. Nous avons utilisé en général de 5 à 20 % de DVB par rapport au polymère « vivant » primaire.

L'étude des propriétés de ces gels est en cours.

(*) Séance du 26 février 1968.

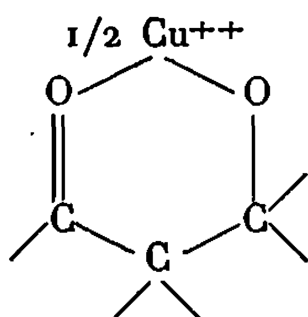
([1]) R. H. Wiley et B. Davis, *J. Polym. Sc.*, B, 1, 1963, p. 463.
([2]) D. Decker et P. Rempp, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1977.
([3]) J. G. Zilliox, P. Rempp et J. Parrod (à paraître *J. Polym. Sc.*, Part C).
([4]) P. Rempp, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2434.
([5]) Brevet français P.V. n° 129.595.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectrophotométrique d'un chélate cuivrique de la dihydroxy-*1,8 *anthraquinone-*9,10 (*chrysazine*) *dans le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de M. **Henri Gillet**, transmise par M. Georges Champetier.

Mise en évidence de la formation d'un chélate cuivrique 1 : 1 de la chrysazine en milieu DMSO anhydre par la méthode des variations continues de Job. Détermination de la constante de stabilité de ce chélate à pH 7,46 et de la constante d'équilibre de la réaction de formation.

Les structures possibles de la molécule de chrysazine ([1]) nous permettent d'envisager la formation de chélates par remplacement de l'hydrogène d'un groupement hydroxyle par le cuivre II.



De tels produits ont déjà été préparés [([2]), ([3])] et sont caractérisés par leur insolubilité dans la plupart des solvants. Le DMSO, par contre, les dissout en quantité notable et s'avère être aussi un bon solvant de la chrysazine et de l'acétate de cuivre II. Il nous a donc paru intéressant de faire une étude en solution dans ce milieu. Les solutions 10^{-3} M de chrysazine et d'acétate de cuivre anhydre sont tamponnées par le mélange : acide *m*-nitrobenzoïque (HNO_2Bz) 0,1 M, *m*-nitrobenzoate de potassium 0,01 M. Le pH de ces solutions, calculé en prenant $pK_a = 8,55$ pour l'acide *m*-nitrobenzoïque dans le DMSO [([4]), ([5])], est égal à 7,46. Le DMSO provenant de la S. N. P. A. a été purifié par une double distillation sous pression réduite après avoir séjourné pendant plusieurs jours sur chaux vive ($É_2$ 46-47°). Sa teneur en eau mesurée par la méthode de Fischer est 0,0016 % et sa conductivité de l'ordre de $10^{-7}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$. L'acétate de cuivre anhydre a été obtenu à partir de l'acétate monohydraté par distillation azéotropique avec du toluène ([6]). A pH 7,46 dans le DMSO, la chrysazine est en solution sous forme moléculaire comme le montre le spectre d'absorption en lumière visible. Il en est de même de l'acide acétique pour lequel $pK_a = 12,6$ ([5]). Donc, en présence d'ions NO_2Bz^-, le cuivre, introduit sous forme de $Cu(CH_3CO_2)_2$, existe dans les solutions utilisées sous forme d'ions $CuNO_2Bz^+$ ([7]). Ces cations sont, en outre, solvatés par plusieurs molécules de solvant ([8]).

La méthode des variations continues de Job (*fig.* 1) nous montre qu'il ne se forme qu'un seul chélate par fixation d'un atome de cuivre par une molécule de chrysazine. Si nous symbolisons cette dernière par H_2A et si nous faisons l'hypothèse qu'un seul hydroxyle par molécule remplace

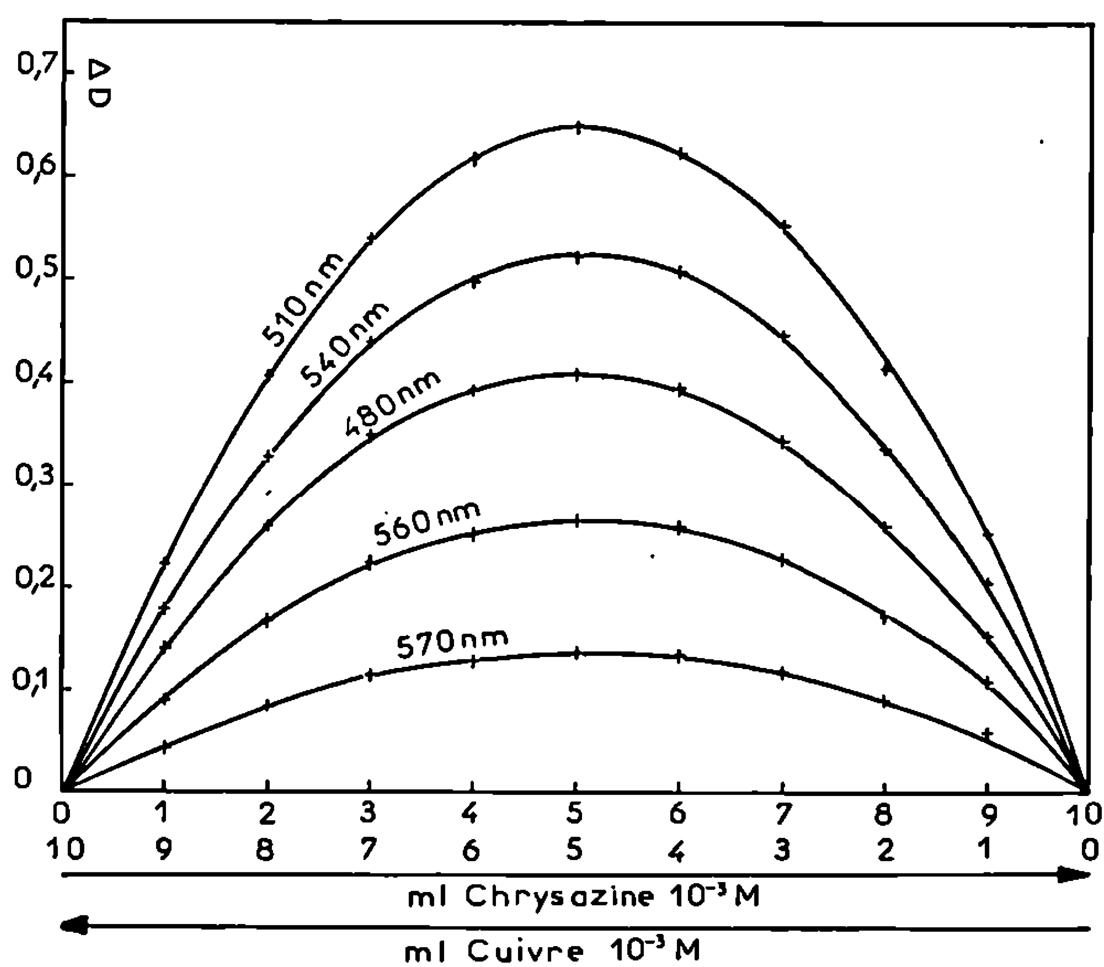


Fig. 1.

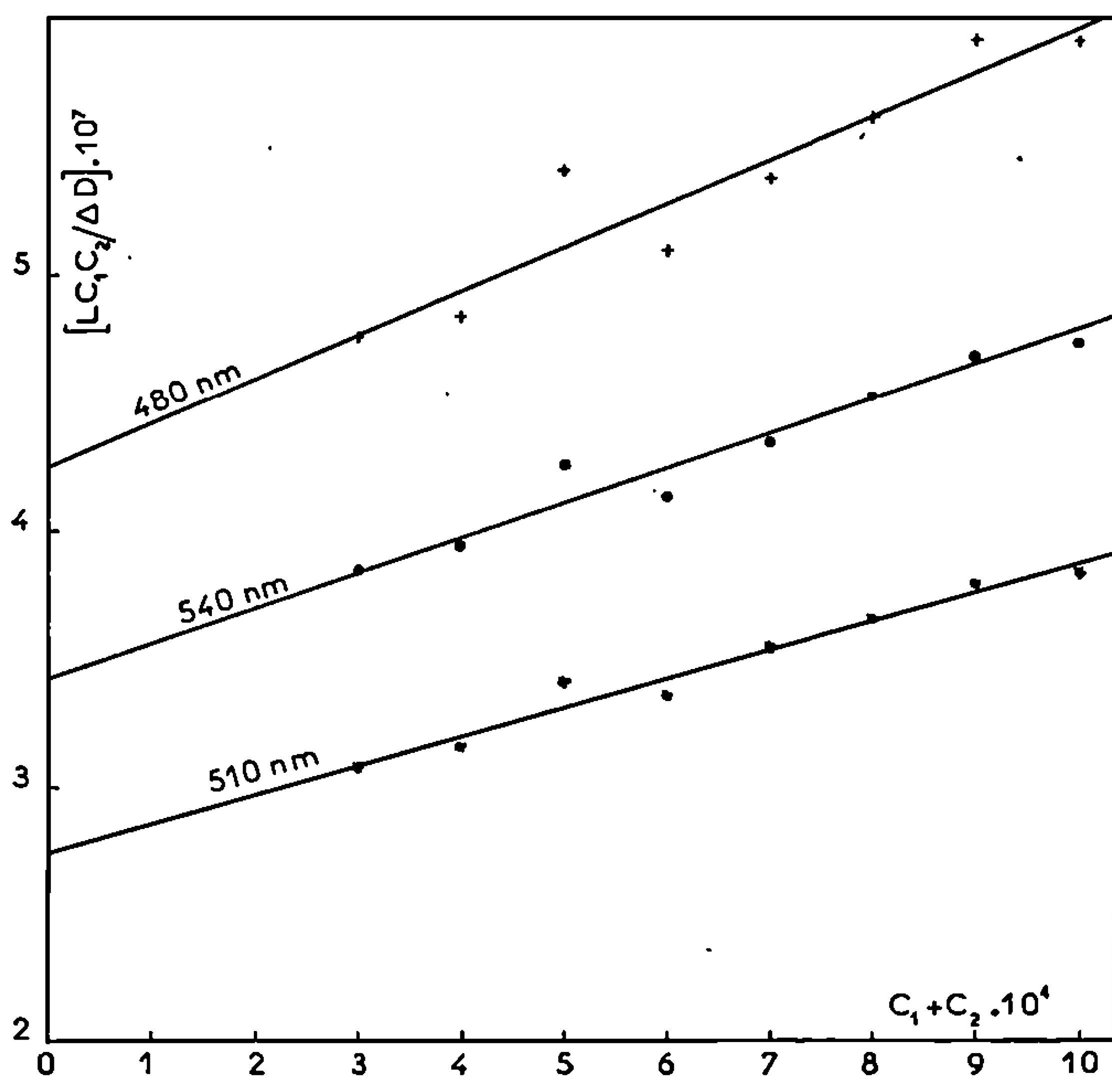


Fig. 2.

son proton par le cuivre, nous pouvons écrire la réaction



$$H_2A + CuNO_2Bz^+ \rightleftharpoons HACuNO_2Bz + H^+.$$

La constante d'équilibre est

$$\text{(I)} \qquad K = \frac{[HACuNO_2Bz].a}{[H_2A].[CuNO_2Bz^+].f} = \beta\frac{a}{f},$$

a, activité des ions H^+; *f*, facteur d'activité dans l'échelle molaire des ions $CuNO_2Bz^+$, les facteurs d'activité des molécules sont pris égaux à 1.

Les quantités entre crochets représentent les concentrations. β, constante apparente de stabilité du chélate à pH 7,46, peut être calculée à partir de mesures de densité optique. Nous utilisons pour ce calcul la méthode indiquée par Rossotti ([9]), elle consiste à représenter graphiquement la fonction

(II) $$\frac{Lc_1c_2}{\Delta D} = \frac{c_1+c_2}{\Delta\varepsilon} + \frac{1}{\beta\,\Delta\varepsilon},$$

où

$$\Delta D = D - L(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \qquad \text{et} \qquad \Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2,$$

c_1 et c_2, concentrations totales en chrysazine et en cuivre; ε, ε_1 et ε_2, coefficients molaires d'extinction de $HACuNO_2Bz$, H_2A et $CuNO_2Bz^+$; D, densité optique; L, épaisseur des cellules de mesure (L = 1 cm).

En portant $Lc_1c_2/\Delta D$ en fonction de $c_1 + c_2$ pour une longueur d'onde donnée, on obtient une droite dont la pente est $1/\Delta\varepsilon$ et l'ordonnée à l'origine $1/\beta\,\Delta\varepsilon$.

Nous faisons cette représentation graphique pour trois longueurs d'onde (*fig.* 2). Les pentes des droites sont déterminées par la méthode des moindres carrés. Nous obtenons les résultats suivants :

$\lambda = 480$ nm, $\beta = 4{,}04.10^2$;
$\lambda = 510$ » $\beta = 4{,}10$ »
$\lambda = 540$ » $\beta = 4{,}02$ »

$$\bar{\beta} = 4{,}05.10^2;$$
$$\log_{10}\beta = 2{,}61.$$

D'après l'équation (I), nous avons

$$\log_{10}K = \log_{10}\beta + \log_{10}a - \log_{10}f = \log_{10}\beta - \text{pH} + \frac{A\sqrt{I}}{1+B\mathring{a}\sqrt{I}},$$

I, force ionique de la solution.

Dans le DMSO pur, A = 1,12, B = 0,39 et $\mathring{a}$, distance minimale d'approche des ions, sera prise égale à 6 Å.

$$\boxed{\log_{10}K = -4{,}76.}$$

(*) Séance du 26 février 1968.

([1]) H. Gillet et J.-C. Pariaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2624.
([2]) A. Mangini et R. Stratta, *Gazz. chim. ital.*, 62, 1932, p. 686.
([3]) G. Flumiani et V. Bajic, *Monatsh. Chem.*, 74, 1942, p. 92.
([4]) T. Jasinski et K. Stefaniuk, *Chem. Anal.*, 10, 1965, p. 211.
([5]) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr et S. Bhowmik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 23.
([6]) J. Gauthier, *Thèse*, Paris, 1958.
([7]) V. Gutmann, *Coordin. Chem. Rev.*, 2, 1967, p. 239.
([8]) F. A. Cotton et R. Francis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2986.
([9]) F. J. C. Rossotti et H. Rossotti, *The determination of stability constants*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto, London, 1961, chap. 13.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Chimisorption du gaz carbonique sur le chromite de cobalt.* Note (*) de M. **Bernard Gillot** et Mme **Denise Delafosse**, transmise par M. Georges Champetier.

La chimisorption du gaz carbonique sur le chromite de cobalt préparé par la méthode d'Adkins Connor est un processus équilibré au-delà de 170°C ($\Delta H = 21$ kcal.mole^{-1}, $\theta = 0{,}01$). La cinétique de la chimisorption suit la loi d'Elovich qui dans sa forme générale permet le calcul de l'énergie d'activation apparente $E_c = 12$ kcal.mole^{-1} entre 200 et 400°C.

Parallèlement à l'étude de l'activité catalytique des spinelles de chrome vis-à-vis de la combustion complète des hydrocarbures tels que l'éthylène et le propane, il est important de connaître le mécanisme d'adsorption des gaz intervenant dans la réaction catalytique.

Le chromite est préparé suivant la méthode d'Adkins Connor qui conduit à des échantillons de surface spécifique importante. Après sa préparation,

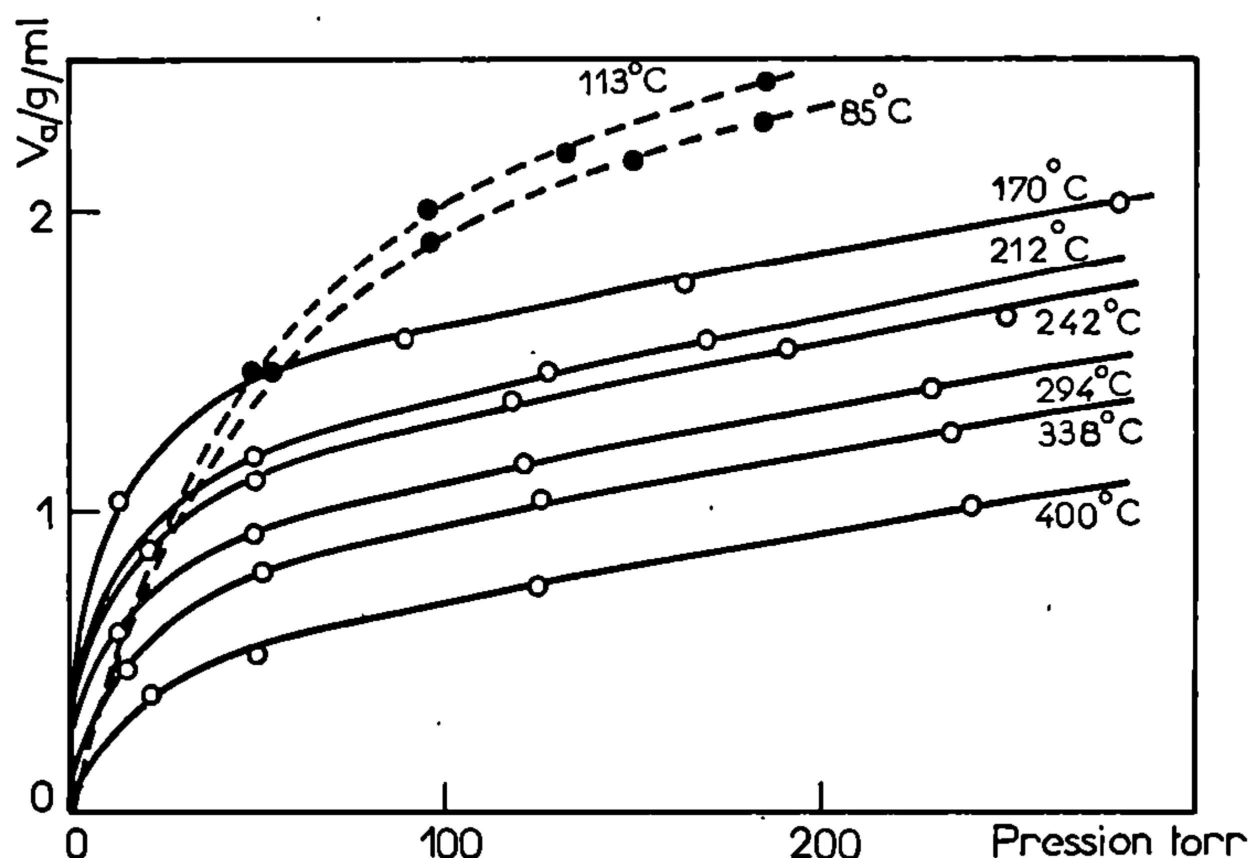


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption du gaz carbonique sur le chromite de cobalt pulvérulent.

il est nécessaire de porter le chromite pendant une semaine sous vide à 450°C afin d'obtenir des résultats reproductibles. Dans ces conditions, le frittage est inexistant et la surface spécifique conserve une valeur identique S : 28 m^2/g.

Les isothermes d'adsorption (*fig.* 1) tracées entre 100 et 400°C indiquent que la chimisorption est réversible au-delà de 170°C; elles sont représentées par l'équation de Halsey ([2]) impliquant une répartition hétérogène des sites d'adsorption. La chaleur d'adsorption extrapolée au degré de

recouvrement $\theta = 0{,}01$ est 21 kcal.mole^{-1}. Dans le domaine de température où le processus est équilibré (T > 170°C), une partie de l'adsorption s'effectue instantanément puis se ralentit : les courbes d'adsorption en fonction du temps à température et pression données suivent alors la loi simplifiée d'Elovich ([3]) :

$$q = b^{-1} \log t + b^{-1} \log ab.$$

A partir de la pente des transformées correspondantes on obtient un coefficient thermique de 2,3 kcal.mole^{-1} indépendant de la pression.

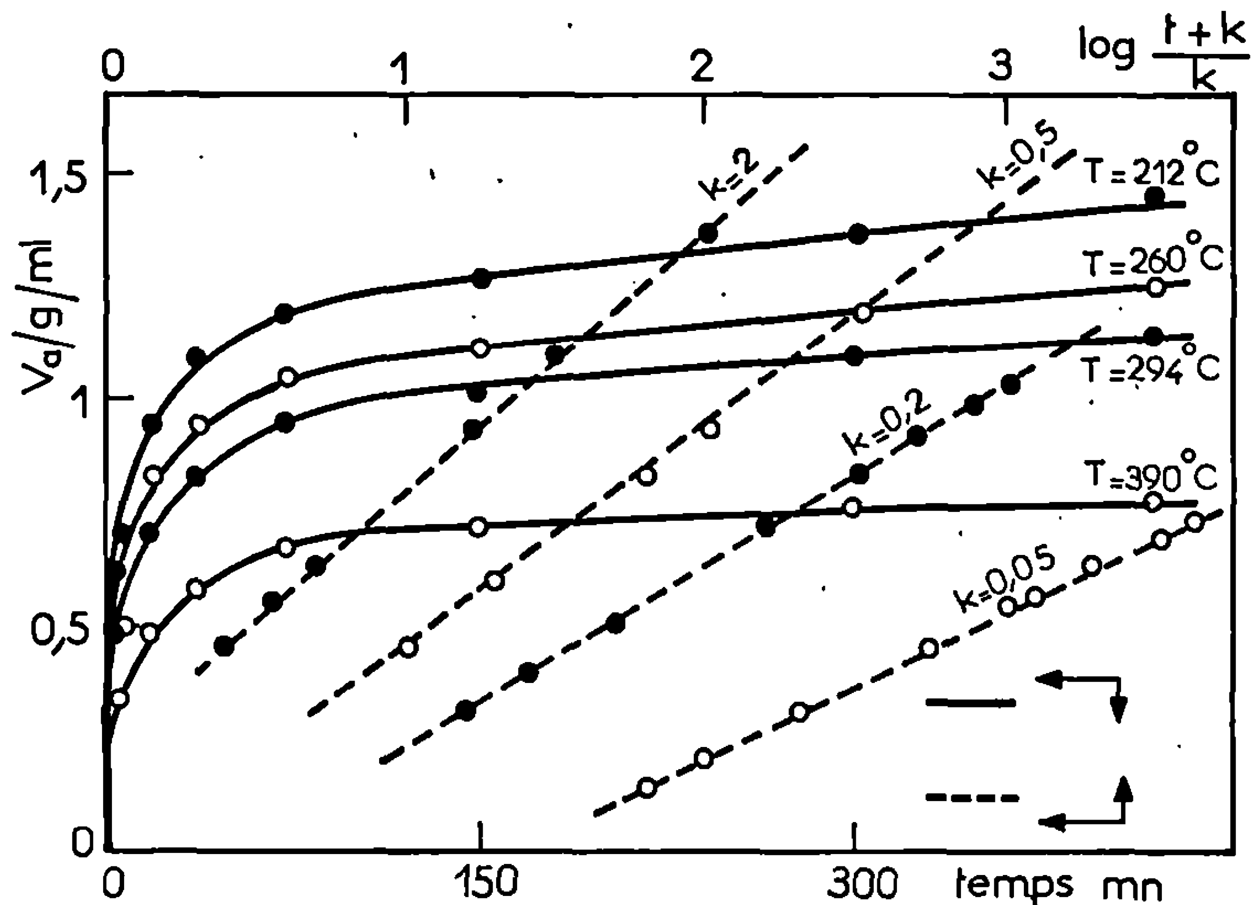


Fig. 2. — Courbes $v_{ads} = f(t)$ et leurs transformées d'Elovich correspondantes à une pression de gaz carbonique de 126 torr.

212°C : $k = 2$; 260°C : $k = 0{,}5$; 294°C : $k = 0{,}2$; 390°C : $k = 0{,}05$.

Ce coefficient ne peut être considéré comme exprimant une énergie d'activation puisqu'il ne correspond pas à un même état de surface.

Une analyse plus précise des résultats nous a permis de les interpréter à partir de l'équation d'Elovich dans sa forme la plus générale (*fig.* 2) :

$$q = b^{-1} \log\left(\frac{t+k}{k}\right) + q_0 \qquad \text{avec} \quad k \neq 0.$$

A l'aide de l'interprétation de cette équation proposée par Allen et Scaife ([3]), nous avons déterminé par extrapolation les vitesses initiales tenant compte de la chimisorption instantanée, c'est-à-dire celles qui correspondent à $q = 0$ et non à $t = 0$. Il est alors théoriquement possible d'en déduire l'énergie d'activation apparente relative à une surface vierge. Nous avons obtenu $E_c = 12 \pm 2$ kcal.

De la même manière, l'influence de la pression à température donnée sur la vitesse initiale peut être examinée. Les premiers résultats obtenus indiquent que la vitesse de chimisorption varie linéairement en fonction de la pression.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) G. HALSEY, *Adv. in Catalysis*, 4, 1962, p. 259.
(2) M. J. D. LOW, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 588.
(3) J. A. ALLEN et P. H. SCAIFE, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 2015-2023.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur une famille de sulfures hexagonaux de type* MLn_4S_7 *ou* $M'_2Ln_4S_7$ *dans le groupe cérique des éléments des terres rares.* Note (*) de M. **Gaston Collin**, Mlle **Françoise Rouyer** et M. **Jean Loriers**, présentée par M. Jean Wyart.

Description d'un nouvel ensemble de composés de formules MLn_4S_7 et $M'_2Ln_4S_7$ (où M = Mn, Fe, Co, Ni et M' = Cu; Ln = élément des lanthanides du groupe cérique). Condition de formation par réaction à haute température des sulfures correspondants; étude de la structure cristalline; valeurs des paramètres de la maille hexagonale.

Les éléments des terres rares peuvent former des sulfures binaires avec de nombreux éléments. Dans le système Ln_2S_3-MS (Ln désignant un élément des lanthanides ou l'yttrium et M un élément de transition de la période du fer), plusieurs combinaisons ont déjà été signalées : d'une part des composés de formule générale MLn_2S_4, qui ont été décrits par M. Patrie et ses collaborateurs; leur structure cristalline dépend de la valence de l'ion Ln^{3+}, et passe de la forme cubique type spinelle ([1]) à une forme orthorhombique type MnY_2S_4 ([2]) puis à une forme inconnue pour les composés du lanthane; d'autre part des composés de formule MLn_4S_7 contenant du fer ou du manganèse et un élément du groupe yttrique; leur structure, établie par C. Adolphe [([3]), ([4])] est monoclinique à faces centrées, type Y_5S_7.

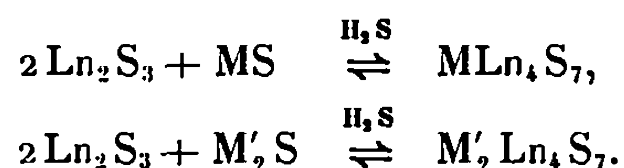
Nous avons mis en évidence l'existence d'une autre série de composés de formule MLn_4S_7, résultant de la combinaison des sulfures de terres rares Ln_2S_3 et des sulfures MS des métaux Mn, Fe, Co et Ni.

Parallèlement, nous avons préparé une seconde série de composés de type $M'_2Ln_4S_7$ par réaction du sulfure de cuivre Cu_2S sur les sulfures de lanthanides Ln_2S_3.

Ces deux familles de sulfures binaires existent pour les terres rares du groupe cérique à l'exception de l'europium.

On procède à la préparation de ces composés par réaction à haute température, entre 1320 et 1400°C, des sulfures correspondants sous atmosphère d'hydrogène sulfuré. Cette réaction n'est d'ailleurs complète qu'avec les premiers éléments de la famille des lanthanides, et à partir du samarium des quantités importantes des deux sulfures de départ subsistent toujours à côté de la combinaison ternaire. Par ailleurs, dans la gamme des sulfures MS et M'_2S, seuls les composés du fer et du cuivre réagissent assez

facilement. Pour les autres, des cuissons prolongées sont nécessaires et elles ne conduisent dans la majorité des cas qu'à des équilibres de type



$$2\,Ln_2S_3 + MS \underset{}{\overset{H_2S}{\rightleftharpoons}} MLn_4S_7,$$

$$2\,Ln_2S_3 + M'_2S \underset{}{\overset{H_2S}{\rightleftharpoons}} M'_2Ln_4S_7.$$

Le tableau I résume les résultats obtenus, en distinguant les composés ternaires effectivement préparés et étudiés (×) de ceux qui ont été caractérisés dans les mélanges de sulfures après traitement, mais pour lesquels nous n'avons pu parvenir à une synthèse complète (●).

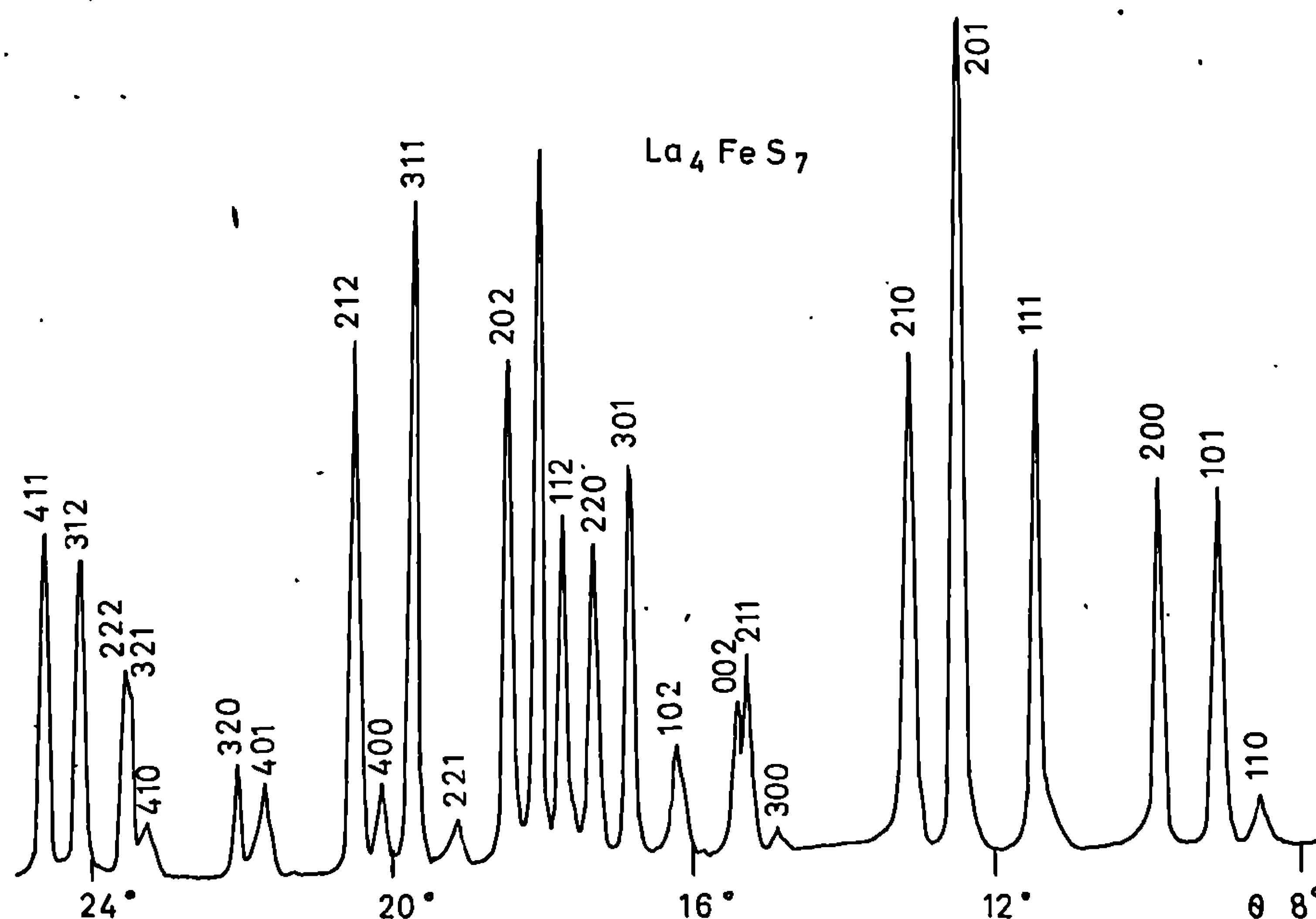
TABLEAU I.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
Mn	×	×	●	●	●	●
Fe	×	×	×	×	●	●
Co	×	×	●	●	●	●
Ni	×	●	●	●	●	●
Cu	×	×	×	●	●	●

L'identification de ces composés a été faite sur des échantillons en poudre par examen des diagrammes de diffraction de rayons X obtenus par enregistrement au radiogoniomètre (*figure*). La structure cristalline est la même pour les deux séries MLn_4S_7 et $M'_2Ln_4S_7$; elle est hexagonale de groupe de symétrie P 6_3 avec deux molécules par maille. Cette structure est évidemment lacunaire en cations M dans les composés de type MLn_4S_7.

TABLEAU II.

	a (Å).	*c* (Å).		*a* (Å).	*c* (Å).
$MnLa_4S_7$	10,330	5,751			
$FeLa_4S_7$	10,311	5,749	$Cu_2La_4S_7$	10,331	5,833
$CoLa_4S_7$	10,285	5,747			
$NiLa_4S_7$	10,264	5,744			
$MnCe_4S_7$	10,217	5,660			
$FeCe_4S_7$	10,202	5,657	$Cu_2Ce_4S_7$	10,232	5,677
$CoCe_4S_7$	10,193	5,645			
$FePr_4S_7$	10,152	5,553	$Cu_2Pr_4S_7$	10,184	5,624
$FeNd_4S_7$	10,098	5,524			



Le tableau II donne les paramètres du réseau cristallin pour ceux des composés que nous avons réussi à préparer. On remarquera que les dimensions de la maille diminuent régulièrement en fonction des volumes des ions Ln^{3+}, M^{2+} et M'^{+}; l'influence du volume de Ln^{3+} est plus sensible sur c que sur a, tandis que c'est le contraire pour M^{2+} ou M'^{+}.

Nous avons dernièrement réussi à isoler des monocristaux des composés $MnLa_4S_7$ et $Cu_2La_4S_7$ que nous utilisons actuellement pour résoudre la structure de cette série de sulfures binaires.

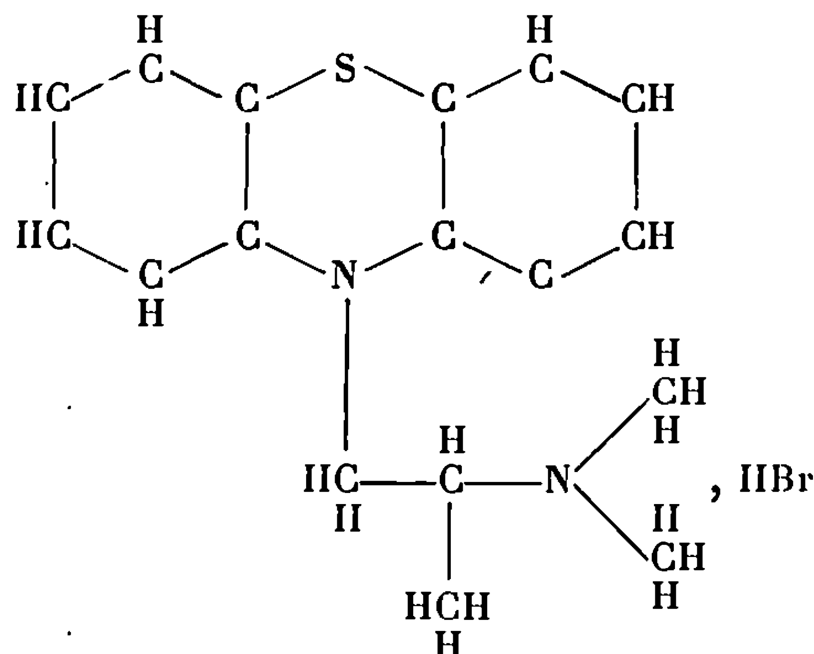
(*) Séance du 12 février 1968.

(1) M. Patrie, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2585.
(2) M. Patrie et R. Chevalier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1061.
(3) C. Adolphe, Mlle M. Guittard et P. Laruelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4773.
(4) C. Adolphe, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 271.

(*Laboratoire des Terres Rares,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du bromhydrate de (diméthyl-amino-2 propyl)-10 phénothiazine.* Note (*) de MM. **Bernard Busetta** et **Pierre Marsau**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé, appelé également bromhydrate de « *phénergan* » ou bromhydrate de *prométhazine* est un des nombreux dérivés de la phénothiazine utilisés en Pharmacologie : il a pour formule développée :



Les cristaux obtenus à partir d'une solution dans le dichloroéthane, appartiennent au système *quadratique* avec pour maille :

$$a = b = 20,750 \pm 0,015 \text{ Å}, \qquad c = 7,980 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Groupe spatial : $I\bar{4}$ avec 8 molécules dans la maille.

Structure cristalline. — Nous avons d'abord étudié la projection centrée xOy. Sur la projection correspondante de l'espace de Patterson il nous a été possible de placer successivement le brome puis le soufre. A ce niveau on peut admettre que le signe d'un facteur de structure est imposé par les deux atomes lourds, si les conditions suivantes sont remplies :

— le facteur de structure est grand en module (supérieur à la valeur moyenne) : $F_0 > \overline{F}_0$;

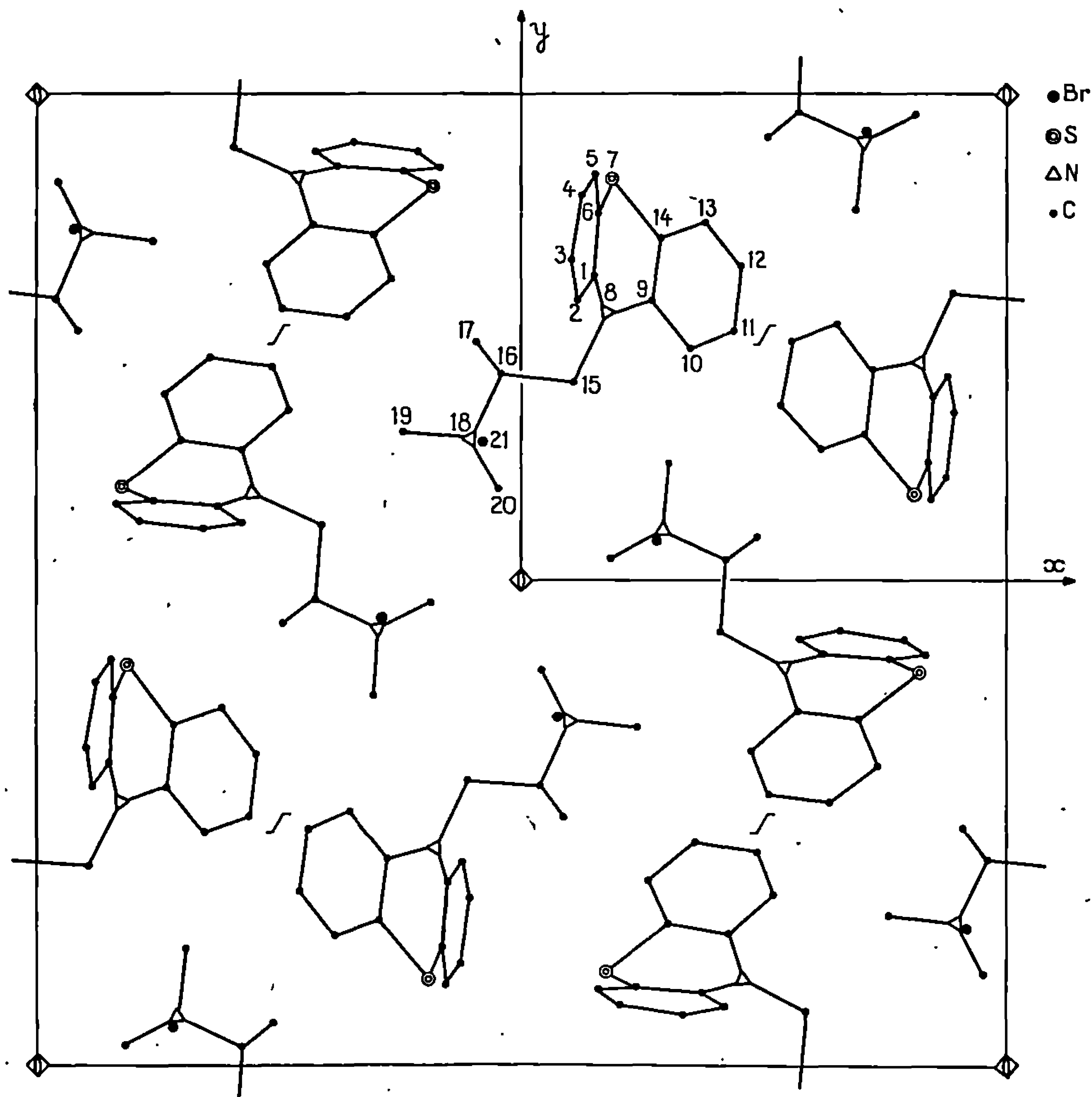
— le facteur calculé est voisin du facteur observé : $(F_0 - F_c)/F_0 < 20\ \%$.

On dispose alors de 92 signes sur les 230 taches du plan *hk*0; mais la connaissance de 40 % des signes s'est révélée insuffisante pour déterminer la structure. Il a été nécessaire de générer d'autres signes à partir de ceux que nous possédions. Dans ce but, nous avons généralisé l'équation de Sayre à une structure contenant des atomes lourds sous la forme

$$(E)\ \frac{1}{s_0}\sum_{K} F_K F_{H-K} = \frac{f_C^{*2}(H)}{f_C(H)}\,|\,kF_0(H) - F_P(H)\,| + \frac{f_P^{*2}(H)}{f_P(H)} F_P(H),$$

où C est un atome léger et P un atome lourd.

L'usage de l'équation (E) a permis de préciser ou de déterminer 162 signes (70 %) et, dès lors, de placer les différents atomes légers de la projection. Sur celle-ci on voit que les liaisons atomiques de la chaîne diméthyl-amino-éthyl se projettent pratiquement en vraies grandeurs



Projection de la structure suivant [001].

($C_{15} — C_{16}$, $C_{16} — N_{18}$, $N_{18} — C_{19}$). Ces atomes se trouvent donc tous à un même niveau z_0 de la maille. La fonction de Patterson a permis de fixer la cote du soufre et du brome. Il était essentiel de connaître la position du soufre car celle-ci fixe le niveau du noyau phénothiazinique.

Dès lors deux structures étaient à peu près satisfaisantes, c'est-à-dire qu'elles permettaient de tenir compte de la disposition particulière des atomes 15, 16 et 18 avec la position imposée du noyau. Il a été assez facile de décider laquelle était la bonne. Celle-ci a été affinée jusqu'à un facteur R = 12,9 % avec une agitation thermique isotrope pour chaque atome, cet affinement tridimensionnel portant sur 1200 facteurs de structure observés. Aucune correction d'absorption, ou d'extinction secondaire, n'a été effectuée à ce stade des travaux.

POSITIONS ACTUELLES DES ATOMES (*voir* figure) :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C (1)	0,075	0,311	—0,096
C (2)	0,060	0,289	0,053
C (3)	0,051	0,328	0,196
C (4)	0,062	0,394	0,176
C (5)	0,078	0,418	0,023
C (6)	0,080	0,378	—0,124
C (9)	0,134	0,287	—0,359
C (10)	0,174	0,237	—0,420
C (11)	0,220	0,256	—0,552
C (12)	0,229	0,320	—0,608
C (13)	0,191	0,367	—0,520
C (14)	0,144	0,351	—0,405
C (15)	0,053	0,206	—0,244
C (16)	—0,020	0,213	—0,245
C (17)	—0,046	0,244	—0,407
C (19)	—0,121	0,150	—0,219
C (20)	—0,021	0,093	—0,339
N (8)	0,082	0,273	—0,242
N (18)	—0,049	0,147	—0,217
S (7)	0,094	0,412	—0,318
Br (21)	—0,040	0,140	0,181

Nous poursuivons actuellement l'affinement pour préciser les coordonnées atomiques et plus particulièrement pour déterminer les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

(*) Séance du 12 février 1968.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Tétrakis (pentacarbonylemanganèse) étain*, $[(CO)_5Mn]_4Sn$. *Un problème de symétrie vibrationnelle.* Note (*) de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

La synthèse de $[(CO)_5Mn]_4Sn$ est décrite. L'étude en infrarouge de cette molécule montre que sa symétrie vibrationnelle est celle du tétraèdre régulier, alors que sa symétrie moléculaire ne peut être aussi élevée. On rend compte de ce résultat en considérant que l'absorption infrarouge de la molécule est déterminée par les moments dipolaires induits, dus aux vibrations locales de $(CO)_5Mn$, et la symétrie des vecteurs qui représentent ces moments.

Les complexes $[(CO)_5Mn]SnCl_3$ (I), $[(CO)_5Mn]_2SnCl_2$ (II) et $[(CO)_5Mn]_3SnCl$ (III) sont connus [(1), (2)], de même que les analogues où Mn est remplacé par Re (3). Les essais de substitution du dernier atome de chlore par $(CO)_5Mn$ n'ont pas donné de résultats.

En traitant une solution de $(CO)_5MnNa$ dans le THF par une solution de $SnCl_2$ dans le THF, soit à 0° soit à la température ordinaire, de telle sorte que le rapport molaire $(CO)_5MnNa/SnCl_2$ soit 2,5, nous avons obtenu par une réaction très rapide le complexe rouge brun $[(CO)_5Mn]_4Sn(IV)$; celui-ci doit être recristallisé dans l'éther de pétrole pour éviter toute décomposition. Le rendement ne dépasse pas 30 %. Analyse : calculé %, C 26,7; trouvé %, C 26,7; H 0; Cl 0.

Le spectre infrarouge de (IV) se compare (*fig.* 1) à celui de (I), exactement de la même façon (4) que le spectre de $[(CO)_4Co]_4Sn$ se compare à celui de $[(CO)_4Co]SnCl_3$. Ces deux complexes de type (IV), préparés pour la première fois, *se prêtent donc aux mêmes conclusions d'ordre chimique, concernant les liaisons* π (Sn-Co *ou* Sn-Mn), *l'état de charge des atomes et les transferts dans les liaisons* (4).

Symétrie vibrationnelle. — Par contre, le spectre de $[(CO)_5Mn]_4Sn$ soulève un problème intéressant de symétrie vibrationnelle. Tandis que dans $[(CO)_4Co]_4Sn$ les groupes de symétrie locale $\mathcal{C}_{3v}$ pour l'ensemble $(CO)_4Co$ et $\mathcal{T}_d$ pour l'ensemble Co_4Sn s'accordent pour donner à la molécule la symétrie globale $\mathcal{T}_d$, il n'en est pas de même avec les groupes de symétrie locale $\mathcal{C}_{4v}$ pour l'ensemble $(CO)_5Mn$ et $\mathcal{T}_d$ pour l'ensemble Mn_4Sn, de sorte que la molécule $[(CO)_5Mn]_4Sn$ n'a, en rigueur, qu'une symétrie très peu élevée, $\mathcal{C}_{2v}$ au maximum, et devrait présenter en infrarouge soit 18 ($\mathcal{C}_{2v}$) soit 20 bandes d'extension C—O et autant d'extension Mn—C.

Or (*fig.* 1) le complexe $[(CO)_5Mn]_4Sn$ présente dans la région 2 000 cm^{-1} trois bandes C—O fortes ou très fortes accompagnées de deux bandes faibles et d'une absorption très faible et diffuse vers 2 030-2 040 cm^{-1}, et, dans la région 400 cm^{-1}, trois bandes Mn—C.

On peut rendre compte du résultat expérimental en supposant que l'absorption infrarouge C—O est déterminée par la symétrie des vecteurs $\partial\mu/\partial t$ représentant les dipôles induits par la vibration des liaisons C—O [5] (μ, moment dipolaire moléculaire; t, coordonnée interne C—O).

Nous allons montrer que la symétrie de ces vecteurs se superpose à la symétrie de l'ensemble Mn_4Sn, soit $\mathcal{C}_d$, et qu'ainsi la symétrie vibrationnelle de la molécule est $\mathcal{C}_d$, conduisant à l'absorption de trois bandes F_2 d'extension C—O ou Mn—C en infrarouge.

Considérons un groupe mère $(CO)_5Mn$ (*fig.* 2) : à chaque espèce de symétrie des vibrations locales C—O, $t^b A_1$ et $t^a A_1$, est associé un vecteur

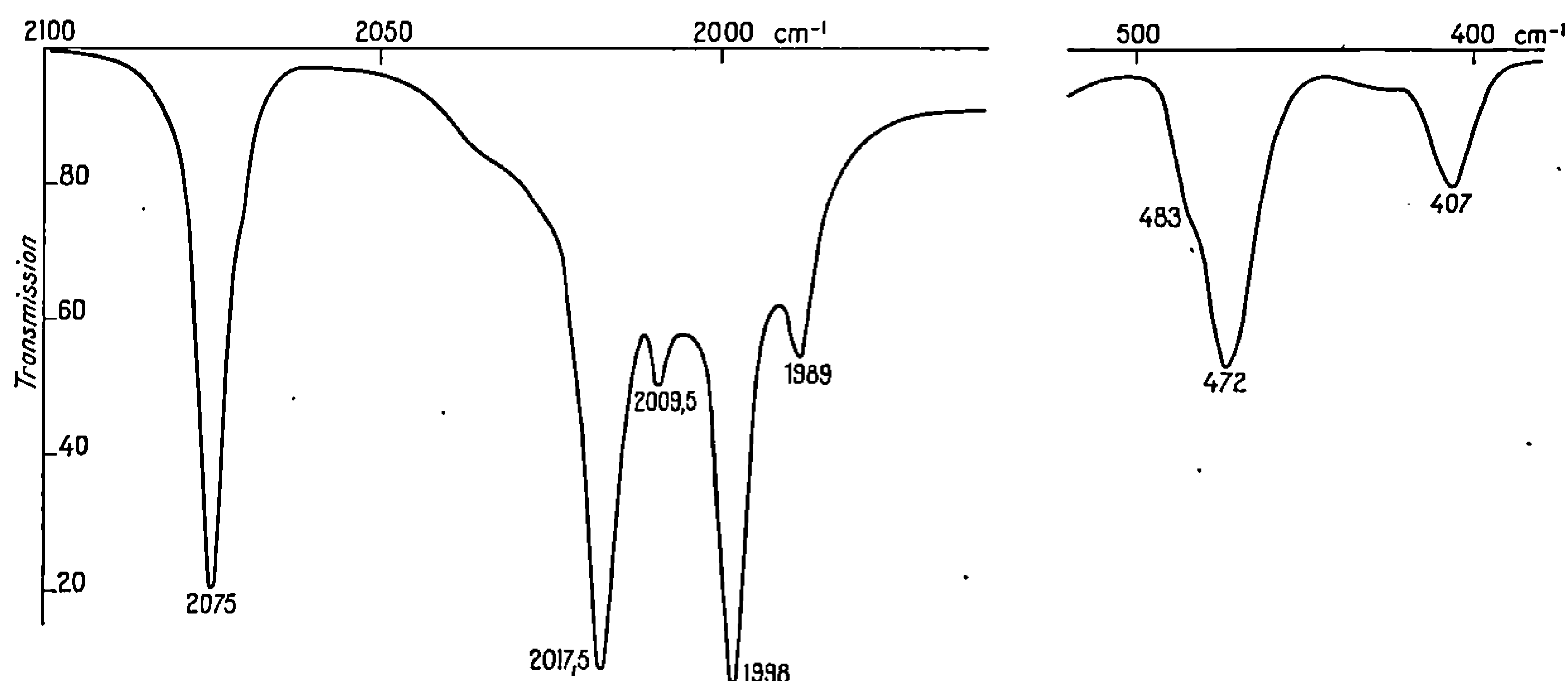


Fig. 1. — Spectre infrarouge de $[(CO)_5Mn]_4Sn$: région des vibrations d'extension C—O (solvant : éther de pétrole), et région des vibrations d'extension Mn—C (état solide). Les seules autres bandes observées entre 4 000 et 200 cm^{-1} sont celles des déformations Mn—C—O : 664 F; 640 TF; 582 m; 554 f; 534 tf.

$\partial\mu/\partial t$ dirigé suivant t^a [liaison C—O colinéaire à Sn—Mn, *voir* [4]]; ce vecteur est réduit à un infiniment petit dans le cas de $t^b A_1$ (ou à une valeur finie très petite si Mn n'est pas exactement dans le plan des quatre carbones), mais conserve la direction indiquée. A la symétrie de la vibration locale

Fréquences de vibration C—O *et* Mn—C *de* $[(CO)_5Mn]SnCl_3$ *et* $[(CO)_5Mn]_4Sn$.

Les espèces de symétrie en italique désignent les symétries moléculaires.
Les espèces de symétrie locale s'appliquent à (I) et (IV).

	$[(CO)_5Mn]SnCl_3$ (I).				$[(CO)_5Mn]_4Sn$ (IV).	
	Vibrations C—O.	Vibrations Mn—C.	Symétrie Locale.		Vibrations C—O.	Vibrations Mn—C.
A_1......	2 125 f	392 tf	$t^b A_1$	F_2......	2 075 F	407 m
E......	2 045 TF	450 F	$t^b E$	F_2......	2 017,5 TF	472 F
A_1......	2 039	450	$t^a A_1$	F_2......	1 998 TF	483 f

d'extension C—O, t^bE, sont associés deux vecteurs $\partial\mu/\partial t$ rectangulaires entre aux et à t^a (6). Quant à la vibration t^bB$_1$, il n'est pas possible de la représenter par un vecteur résultant $\partial\mu/\partial t$.

Mis à part cette dernière vibration du groupe mère $(CO)_5Mn$, la molécule $[(CO)_5Mn]_4Sn$ peut alors se ramener, au point de vue des vibrations d'extension C—O et M—C, à une molécule du type $Ni(CO)_4$ tétraédrique : en effet la symétrie des vecteurs $\partial\mu/\partial t$ des vibrations t^bA$_1$ et t^aA$_1$ de $[(CO)_5Mn]_4Sn$ est la même que celle des vibrations d'extension C—O ou M—C $(A_1 + F_2)$ de $Ni(CO)_4$; la symétrie des vecteurs $\partial\mu/\partial t$ des vibrations t^bE de $[(CO)_5Mn]_4Sn$ est la même que celle des vibrations de déformation Ni—C—O $(E + F_1 + F_2)$ de $Ni(CO)_4$. Chaque vibration du type

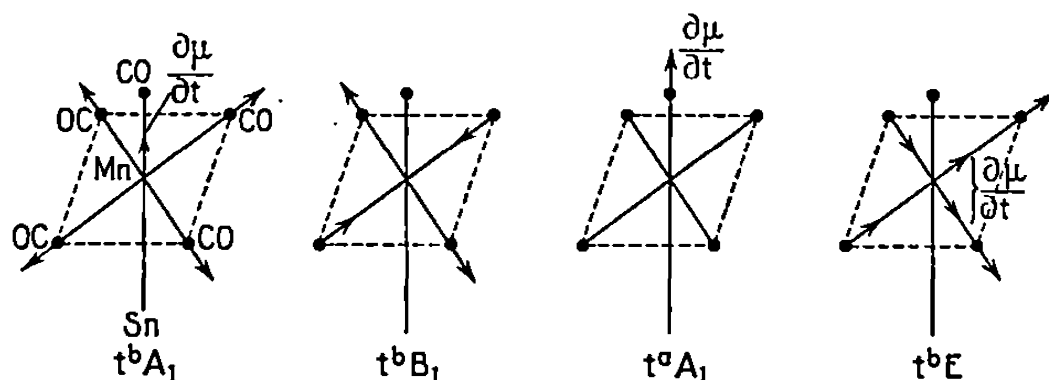


Fig. 2. — Modes de vibration normaux des extensions C—O du groupe $(CO)_5Mn$.

t^bA$_1$ et t^aA$_1$ doit donc donner lieu à deux vibrations moléculaires : A_1 et F_2 dans la molécule $[(CO)_5Mn]_4Sn$; et la vibration locale t^bE doit donner lieu à trois vibrations moléculaires : E, F_1 et F_2. Au total on s'attend à observer trois bandes F_2 (C—O et Mn—C) sur le spectre de $[(CO)_5Mn]_4Sn$.

Ce résultat correspond bien aux caractéristiques essentielles du spectre observé (*fig.* 1 et tableau).

On peut donc conclure que, bien que la molécule $[(CO)_5Mn]_4Sn$ n'ait pas pour symétrie réelle $\mathcal{T}_d$, elle se comporte, du point de vue vibrationnel, comme si elle avait cette symétrie.

Il reste à considérer le cas de la vibration de symétrie locale B$_1$: celle-ci ne peut être représentée par aucun des vecteurs du type précédent; elle ne peut donc donner lieu dans la molécule $[(CO)_5Mn]_4Sn$ à aucune vibration du groupe $\mathcal{T}_d$ active en infrarouge. On observe en fait (*fig.* 1) une absorption diffuse d'intensité très faible dans la région attendue, soit vers 2 030-2 040 cm^{-1}.

Enfin les deux bandes faibles à 2 009,5 et 1989 cm^{-1} sont attribuées, en raison de leur domaine de fréquences prévisible (4) de la forme des coordonnées symétriques $(F_t^1 - F_t^2 + \delta)$, respectivement aux vibrations t^bE E et t^bE F_1, normalement interdites en infrarouge.

En conclusion, le spectre infrarouge de la molécule $[(CO)_5Mn]_4Sn$ apparaît, dans ses caractéristiques essentielles, comme dérivant de la symétrie tétraédrique $\mathcal{C}_d$. On a pu rendre compte de ce résultat en admettant que *l'absorption infrarouge est déterminée, dans ce cas, non par la symétrie moléculaire rigoureuse, mais par la symétrie des dipôles induits, laquelle se superpose à celle du squelette* Mn_4Sn. Il semble d'ailleurs que ce comportement se manifeste généralement dans les complexes, d'autres exemples étant fournis par les ions (7) $M(XY_3)_6^{n+}$ et les complexes (8) $Mo|(CO)_{6-n}(PR_3)_n$ $(n = 1, 2)$.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

(1) R. D. GORSICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2486.
(2) A. J. THOMPSON et W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1365.
(3) A. N. NESMEYANOV, K. N. ANISIMOV, N. E. KOLOBOVA et I. S. KOLOMNIKOV, *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Khim., 1963, p. 194.
(4) M. BIGORGNE et A. QUINTIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2055.
(5) M. BIGORGNE et D. BENLIAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4100; D. BENLIAN et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4106.
(6) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3186.
(7) J. M. TERRASSE, H. POULET et J.-P. MATHIEU, *Spectroch. Acta*, 20, 1964, p. 305.
(8) R. POILBLANC et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1301.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de composés polymérisés de l'acide thiomalique et de l'argent.* Note (*) de MM. JEAN LEFEBVRE et JEAN LEMERLE, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acide thiomalique forme, avec l'argent, un composé 1-1 polymérisé. Le degré de condensation est fonction du degré de neutralisation du complexe. La condensation est maximale en milieu acide.

L'acide thiomalique $\left(HOOC-CH_2-CH\begin{smallmatrix}SH\\COOH\end{smallmatrix}\right)$ et les acides mercapto-carboxyliques forment des complexes avec l'argent [(1), (2)]. En milieu neutre (pH $\simeq$ 8), les courbes de titrages potentiométriques à l'électrode d'argent indiquent sans équivoque l'existence d'un composé 1-1. Quand l'acidité du milieu augmente le point équivalent se déplace légèrement vers les rapports argent/acide thiomalique supérieurs à 1. Néanmoins, la solution qui est jaune se décolore lorsqu'on a ajouté 1 équivalent d'argent. En milieu perchlorique 2.10^{-2}M le titrage spectrophotométrique de l'acide thiomalique 10^{-2} par l'argent montre l'existence d'un complexe 1-1 comme en milieu neutre. Le déplacement du point équivalent en milieu acide est donc dû à une fixation d'argent sur le complexe 1-1. Ainsi s'explique également le fait que le mélange correspondant au rapport 1 est précipité au bout de quelques heures (3 h) tandis que le mélange de rapport 1,10 reste clair environ 24 h avant de précipiter. Le titrage spectrophotométrique de l'acide thiomalique par l'argent à différents pH montre d'autre part qu'il n'y a pas formation de composés moins riches en argent.

D'après les études cryométriques (3), le complexe 1-1 est polymérisé. Nous en avons mesuré la masse moléculaire par diffusion de la lumière.

Un liquide contenant un polymère en solution diffuse la lumière et l'intensité de cette lumière diffusée est proportionnelle à la masse moléculaire des particules en solution :

$$\frac{1}{M} = K\left(\frac{C}{I - I_0}\right)_{\theta=0}^{C=0}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (1)$$

avec M, masse moléculaire moyenne en poids des particules en solution; c, concentration du soluté exprimée en grammes par millilitre; $(I - I_0)_{\theta=0}^{C=0}$, intensité diffusée par le soluté extrapolée à angle nul et à concentration nulle; dn/dc, incrément d'indice de réfraction.

Si l'on admet que la masse moléculaire M du polymère est égale à p fois la masse moléculaire du monomère et si l'on exprime la concentration

du soluté en moles (de soluté supposé monomère) par litre, on obtient l'expression suivante, tirée de (1), et qui donne le degré de polymérisation moyen en poids :

$$(2) \qquad \frac{1}{p} = K'\left(\frac{C}{I - I_0}\right)_{\theta=0}^{C=0} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un photo-gonio-diffusomètre « F. I. C. A. » [4]. Les solutions ont été dépoussiérées par filtrations succes-

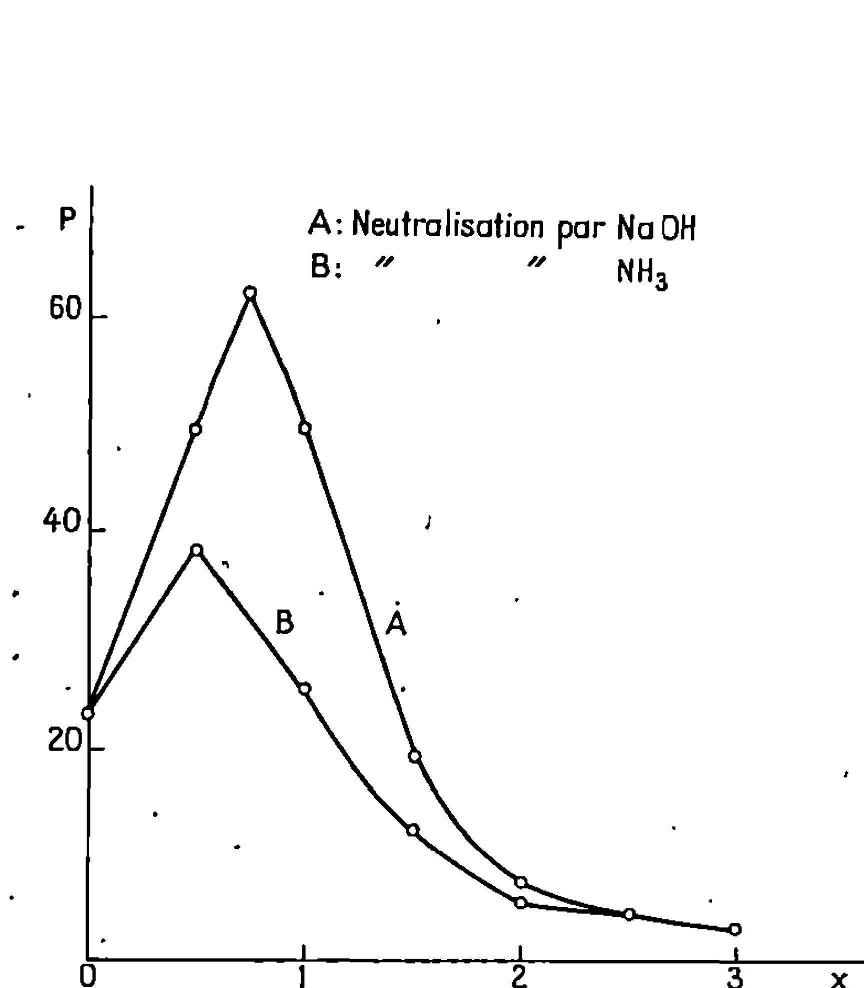


Fig. 1.

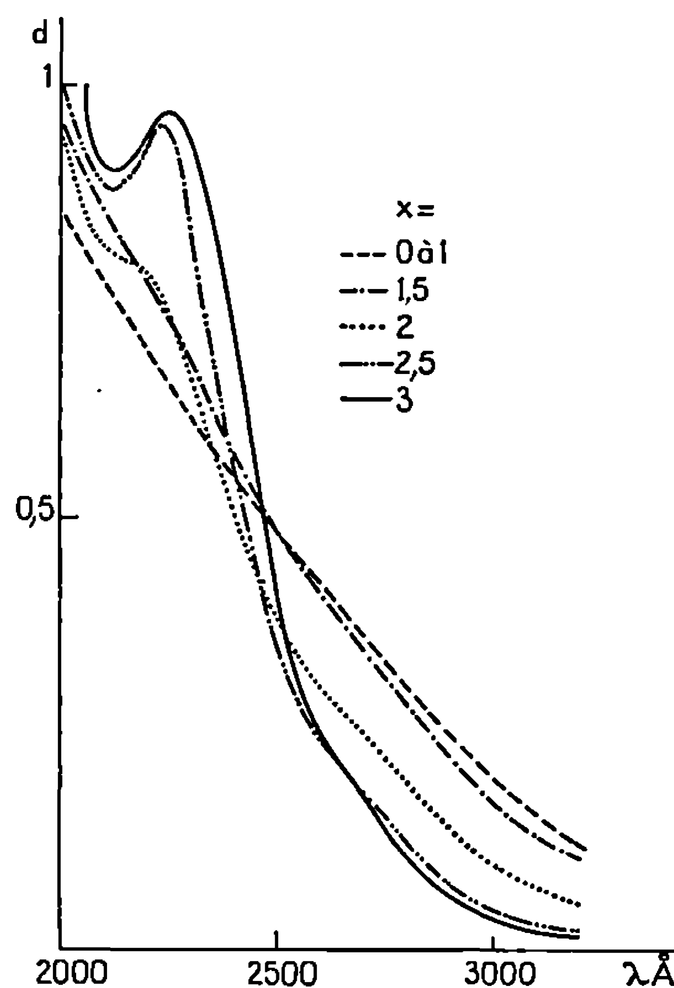


Fig. 2.

Fig. 1. — Condensation du complexe 1-1 à différents degrés de neutralisation x.

$x = 0$: mélange équimoléculaire d'acide thiomalique et d'argent;

$0 < x \leq 1$: neutralisation d'une acidité forte;

$1 < x \leq 3$: neutralisation des deux acidités carboxyliques.

Fig. 2. — Spectres du complexe 1-1 à différents degrés de neutralisation x.

sives et sous pression sur millipores 450, 220, 100 et 50 mμ. Les incréments d'indices de réfraction ont été déterminés à l'aide d'un réfractomètre différentiel de Pulfrich (Bellingham et Stanley). Les composés étudiés étant des polyélectrolytes, les mesures ont été faites en présence d'un électrolyte support (NO_3Na par exemple). Nous avons mesuré le degré de condensation p du composé formé entre 1 acide thiomalique et 1 argent, à différents degrés de neutralisation x. Celle-ci a été faite par NaOH, NH_3, KOH, LiOH, $N(CH_3)_4OH$ et $N(C_4H_9)_4OH$, en utilisant chaque fois l'électrolyte support correspondant. L'allure des courbes est la même quel que soit le cation utilisé (*fig.* 1). Elles présentent un maximum

($p = 40$ à 60) en milieu modérément acide ($0 < x < 1$); de part et d'autre se produit une dépolymérisation qui tend vers 3 en milieu neutre (ou légèrement basique) et vers 20 environ en milieu acide.

Les solutions correspondant à de faibles valeurs de x précipitent au bout de quelques heures, même en solution diluée (10^{-2}). La solution qui précipite en premier est celle correspondant au degré de polymérisation maximal. L'intensité de lumière diffusée reste constante durant toute la période précédant la précipitation. Celle-ci n'est donc pas due à une nouvelle polymérisation. Les précipités obtenus sont solubles dans le diméthylsulfoxyde et la diméthylformamide. La solubilisation s'accompagne, dans ces solvants, de la dépolymérisation totale du complexe.

L'étude spectrophotométrique de la neutralisation du complexe 1-1 présente certaines anomalies explicables par les résultats précédents. La figure 2 représente les spectres du complexe 1-1 à différents degrés de neutralisation x. Pour $x \leqq 1$, les spectres sont identiques et l'absorption est due aux composés fortement polymérisés. Pour $1 < x \leqq 3$ les spectres se modifient en se déplaçant vers les faibles longueurs d'onde. Ceci correspond à la dépolymérisation observée par diffusion de la lumière. Pour $2 < x \leqq 3$, les spectres présentent un maximum à 2 250 Å. En l'absence d'argent, l'acide thiomalique totalement neutralisé présente un maximum dans cette même région.

Nous avons vu que l'addition d'argent est possible sur le complexe 1-1. La diffusion de la lumière montre qu'il n'y a pas modification de condensation. Les mesures de conductivité indiquent que les cations alcalins se fixent aussi sur le complexe 1-1 au cours de la neutralisation.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) J. M. Kolthoff et W. Stricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1728.

(2) W. Stricks, J. M. Kolthoff et A. Heyndricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1515.

(3) S. Combet, M. Estienne et C. Rossi, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1277.

(4) C. Wippler et G. Scheibling, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 201.

(Laboratoire de Chimie P. C., Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE — *Constitution des hétéropolyanions : réactivité des séries* XW_{11}, X'_2W_{17} *et formation générale des séries mixtes* XZW_{11} *et* X'_2ZW_{17}. Note (*) de Mme **Claude Tourné**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les hétéropolyanions $[XW_{11}O_{39}]^{(p+4)-}$ et $[X'_2W_{17}O_{61}]^{(q+4)-}$ dérivent respectivement des anions $[XW_{12}O_{40}]^{p-}$ et $[X'_2W_{18}O_{62}]^{q-}$ par la formation de deux « lacunes » : l'une de W, l'autre d'oxygène. Cette constitution est confirmée par la réaction rapide, en solution, avec des éléments Z susceptibles d'hexacoordinence. Cette réaction aboutit à des séries d'anions mixtes $[XZW_{11}O_{39}(OH_2)]^{(p+2)-}$ ou $[XZW_{11}O_{40}]^{(p+4)-}$ et à leurs homologues en X'_2W_{17}. Tous les éléments Z essayés ont donné lieu à cette réaction : Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}; Ti^{4+}, VO^{2+}; V^{5+}; Mo^{6+}. Des sels solides sont isolés (X = B, Si, Ge, P, As, Zn, H_2; X' = P, As) pour une étude structurale. Des applications analytiques sont amorcées pour le dosage des éléments de transition.

L'existence des anions de type $[XW_{11}O_{39}]^{(p+4)-}$ et $[X'_2W_{17}O_{61}]^{(q+4)-}$ a été prouvée par Souchay (¹), ainsi que pour les homologues molybdiques. Notre travail présente les résultats d'ensemble d'une étude de ces anions destinée à élucider leur constitution et aboutit à un mode général de formation d'anions mixtes de composition X (ZW_{11}) et $X'_2(ZW_{17})$ (²).

Les sels de potassium des séries XW_{11} et X'_2W_{17} sont préparés pour X = B, Si, Ge, P, As et pour X' = P, As. Des solutions aqueuses de ces sels réagissent instantanément avec des solutions de divers éléments Z. La vitesse de réaction reste très rapide même à 0°C. Z est apporté sous forme de cation aux degrés d'oxydation + 2, + 3, + 4 et d'anion aux degrés supérieurs. Si Z est un élément de transition, la coloration caractéristique de cet élément est généralement fortement renforcée après réaction. L'étude conductimétrique des solutions incolores ou colorées et l'étude spectrophotométrique de ces dernières montrent qu'il y a formation d'un complexe correspondant au rapport molaire $[Z]/[XW_{11}]$ ou $[Z]/[X'_2W_{17}]$ égal à 1. La constante de formation du complexe est généralement élevée. Le comportement des solutions avec des échangeurs d'ions montre que Z est toujours associé à XW_{11} ou X'_2W_{17} sous forme d'anion. Si Z est bivalent, le pH de stabilité du complexe se situe entre 4 et 7,5 et les solutions qui permettent de l'obtenir sont faites dans ce domaine de pH. Les ions Z^{2+} suivants sont choisis : Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}. Les ions V^{2+} et Cr^{2+} réagissent aussi, mais une réduction se superpose à l'addition (ce phénomène est en cours d'étude). Comme l'anion se détruit en milieu acide, l'acide correspondant ne peut être obtenu. Au contraire, si Z est au moins trivalent, l'anion est suffisamment stable en milieu acide pour que l'acide correspondant puisse être isolé. C'est ce qu'on observe avec Cr^{3+} (qui donne une addition lente à froid), Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}; Ti^{4+}, VO^{2+} et avec V (V) et Mo (VI). On n'a rencontré aucune exception à la réaction d'addition pour les éléments Z capables d'une hexacoordination octaédrique

avec l'oxygène. D'autres éléments (éléments *p* et *d* lourds) sont actuellement en cours d'étude.

Un phénomène analogue est observé avec des solutions hétéropolymolybdiques amenées à un pH où se forme un ion de type XMo_{11} ou X_2Mo_{17} (domaine étroit autour de pH 4). De plus, bien qu'un ion $SiMo_{11}$ n'ait pu être détecté jusque-là ([1]), on constate qu'une solution d'acide 12-molybdosilicique portée à pH supérieur à 4,5 peut réagir avec une solution de Co^{2+}, Ni^{2+} ou Mn^{2+} pour donner un anion fortement coloré de spectre comparable à son homologue tungstique.

Ceci nous a amenée à rechercher si la formation d'un ion mixte XZW_{11} ou $XZMo_{11}$ pouvait être obtenue par substitution à partir d'un ion de la série XW_{12} ou XMo_{12}. L'alcalinisation progressive de mélanges de $CoSO_4$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ dissous dans l'eau dans le rapport molaire 1 montre que la formation de l'anion mixte $SiCoW_{11}$ ne commence qu'après l'addition de 4 équiv OH^-; elle est maximale pour l'addition totale de 8,5 équiv OH^- qui correspondent à la formation de SiW_{11} et d'un isopolytungstate (méta- ou ψ-métatungstate) à partir de SiW_{12} seul. Ce résultat se retrouve pour d'autres éléments que Co, et X = Si ou Ge. Mais avec PW_{12}, la formation du complexe commence dès l'addition de $CoSO_4$ à la solution d'acide $H_3PW_{12}O_{40}$. Elle n'est cependant totale qu'après addition de 7,5 équiv OH^- nécessaires pour former l'anion en PW_{11}. Ce comportement est à rapprocher de l'absence de variation brusque de pH à 3 équiv. OH^- dans la neutralisation de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$.

On a vérifié aussi que les hétéropolyanions mixtes de type XZW_{11} peuvent se former directement à partir de tungstate acidifié à pH 6-6,5 et en ajoutant successivement un composé contenant X (à chaud), puis un composé contenant Z (le plus souvent à froid). On pense donc que des ions de type XW_{11} sont formés avant l'addition de Z. On prépare ainsi et avec un bon rendement les complexes de la série BZW_{11} ([3]).

Cette méthode directe a permis la préparation de séries XZW_{11} avec de nombreux éléments Z et pour X = Zn, Co, Fe (III), H_2 (certains composés de ces séries ont déjà été préparés et bien étudiés [([4]) à ([8])]). L'étude spectrale et structurale de ces composés les rattache aux précédents. Toutefois, il n'a pas encore été possible d'isoler les ions de type XW_{11} pour ces éléments X.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible pour les anions où Z est bivalent ou trivalent et coloré (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) sont très voisins de ceux des ions hexahydratés $Z(H_2O)_6^{2+}$ ou $^{3+}$. Les bandes d'absorption sont très légèrement déplacées par rapport à ces derniers, vers les plus grandes longueurs d'onde, indiquant un environnement octaédrique pour Z avec un champ de coordinats plus faible que dans l'ion hexahydraté. Ainsi les ions avec Cu^{2+} sont incolores ou très faiblement bleus ou verts : la bande d'absorption de Cu^{2+} se situe à 945 nm pour $GeCuW_{11}$, 890 nm pour $PCuW_{11}$ et 880 nm pour P_2CuW_{17},

contre 810 nm pour $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Mais l'intensité des bandes est bien plus élevée et les coefficients d'extinction molaire sont au moins 4 fois plus grands. Ceci peut être attribué à la déformation importante des octaèdres d'oxygène entourant Z et suggère que l'un de ces oxygènes est très près de Z (effet de liaison π) ([3]).

Cette étude montre que les anions XW_{11} et X'_2W_{17} peuvent être utilisés pour l'analyse quantitative des éléments Z qui s'y combinent.

— Dosages spectrophotométriques rapides par simple addition à froid de XW_{11} à Z : Les sels de PW_{11} et P_2W_{17} sont les plus appropriés à cause du large domaine de stabilité en pH. La loi de Beer s'applique, la constante de formation du complexe étant très élevée (ce n'est pas le cas pour XMo_{11}). Mais la valeur de ε est souvent de l'ordre de 50 à 120 et ne permet pas le dosage de trop faibles quantités de Z. Les dosages de mélanges d'éléments sont possibles : Co^{2+} en présence de Ni^{2+} : PW_{11}, 540 nm, $\varepsilon = 74$ ou P_2W_{17}, 540 nm, $\varepsilon = 120$; Cu^{2+} en présence de Ni^{2+} : PW_{11}, 890 nm, $\varepsilon = 52,5$ ou P_2W_{17}, 880 nm, $\varepsilon \cong 57$; Mn^{2+} avec P_2W_{17} jaune à jaune brun : 500 nm, $\varepsilon = 107$, 450 nm, $\varepsilon = 169$; VO^{2+} avec PW_{11} à pH 2,5, $\varepsilon = 765$ à 500 nm ou P_2W_{17}, $\varepsilon = 760$ à 602 nm.

— Dosages gravimétriques. Des sels insolubles de $X\,ZW_{11}$ ou X'_2ZW_{17} sont recherchés pour doser Z après calcination et pesée du mélange d'oxydes résiduel.

La réaction rapide et générale des ions XW_{11} et X'_2W_{17} avec de nombreux éléments suggère donc un processus simple d'addition pour la formation des anions mixtes XZW_{11} et X'_2ZW_{17}. Leur formule, trouvée par analyse, est $[XZW_{11}O_{39}\,(OH_2)]^{(p+2)-}$ ou $[XZW_{11}O_{40}]^{(p+4)-}$ selon la valence de Z. De même : $[X'_2ZW_{17}O_{61}(OH_2)]^{(q+2)-}$ ou $[X'_2ZW_{17}O_{62}]^{(q+4)-}$.

Ceci et des études structurales sur des sels d'anions XW_{11} et XZW_{11} permettent de conclure que $(XW_{11}O_{39})^{(p+4)-}$ et $(X'_2W_{17}O_{61})^{(q+4)-}$ dérivent respectivement de $(XW_{12}O_{40})^{p-}$ et $(X'_2W_{18}O_{62})^{q-}$ par formation d'une « lacune » en W et d'une en oxygène (celui-ci est voisin de ce W et non partagé entre deux octaèdres).

Les résultats de ces études structurales seront communiqués dans une prochaine publication.

(*) Séance du 26 février 1968.

([1]) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 73; Tchakirian et Souchay, *Ibid.*, 12, n° 1, 1946, p. 232 et 248.

([2]) XW_{11}, X'_2W_{17}, XZW_{11}, X'_2ZW_{17} : désignations abrégées de $(XW_{11}O_{39})^{(p+4)-}$ etc.

([3]) *Bull. Soc. chim. Fr.* : Résultats détaillés à paraître.

([4]) L. C. W. Baker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2329; V. E. Simmons, *Ph. D., Thesis*, Boston University, 1963.

([5]) R. Ripan et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 347, 1966, p. 333.

([6]) D. H. Brown et J. A. Mair, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2597 et 1950, p. 2364.

([7]) O. W. Rollins, *Ph. D. Thesis*, Georgetown University, 1965.

([8]) T. J. R. Weakley et Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.

(*Laboratoire de Chimie minérale* B, *Faculté des Sciences place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination précise des paramètres cristallographiques des orthophosphates hémimétalliques de sodium et de potassium par une méthode de calcul itérative.* Note (*) de M. **Alain Norbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Mesure des paramètres cristallographiques par diffraction X sur monocristaux. Affinement de ces valeurs à l'aide des données précises fournies par les diagrammes de Debye-Scherrer, par une méthode de calcul itérative pratiquée sur calculateur numérique. Application aux phosphates $NaH_5(PO_4)_2$ et $KH_5(PO_4)_2$ appartenant au système monoclinique de groupe spatial P $2_1/c$.

Dans un travail antérieur nous avons étudié la préparation et quelques propriétés chimiques des orthophosphates hémisodique $NaH_5(PO_4)_2$ et hémipotassique $KH_5(PO_4)_2$ [1]. Rappelons que le sel de potassium exempt d'acide n'est pas hygroscopique, contrairement au sel de sodium; les cristaux de ce sel, de même que la poudre, doivent être protégés de l'humidité atmosphérique, pendant les enregistrements radiocristallographiques.

Les photographies de diffraction X sur monocristaux, obtenues par la méthode du cristal tournant et par l'emploi du rétigraphe montrent que les cristaux des deux sels étudiés appartiennent au système monoclinique, de groupe spatial P $2_1/c$ (C_{2h}^5), caractérisé par les extinctions des plans $h0l$ pour l impair et $0k0$ pour k impair.

Pour le sel de potassium, les valeurs approchées des paramètres sont $a = 7{,}80$ Å, $b = 10{,}73$ Å, $c = 9{,}56$ Å et $\beta = 116^\circ$; les cristaux en forme de lames très minces sont allongés suivant l'axe cristallographique b. Les monocristaux de taille macroscopique sont des parallélépipèdes obliques à base losange correspondant au plan (001); la grande diagonale du losange correspond à la direction du paramètre b et la petite diagonale à celle du paramètre a; les faces obliques (110) sont orientées parallèlement à l'axe c; la normale à la base losange correspond au paramètre c' d'une maille double pseudo-orthorhombique. Une étude antérieure [2] par voie optique s'appuyant sur cette maille double concluait à un système orthorhombique. Les arêtes latérales obliques issues des sommets du losange présentent des troncatures de faibles dimensions; d'autres troncatures mieux développées affectant systématiquement les faces latérales correspondent aux plans ($\bar{1}11$).

Avec le sel de sodium, on obtient pour valeur des paramètres $a = 8{,}4$ Å, $b = 7{,}8$ Å, $c = 10{,}3$ Å et $\beta = 90{,}5^\circ$. Les cristaux observés se présentent sous forme, soit de bâtonnets, soit de plaques hexagonales assez minces (épaisseur : 1 à 2 mm; longueur : 10 à 15 mm; largeur : 4 à 6 mm), allongés systématiquement suivant l'axe b. Nous n'avons jamais obtenu de cristaux d'épaisseur suffisante pour pouvoir observer les faces latérales et les troncatures.

Pour obtenir des valeurs plus précises des paramètres nous avons utilisé les données des diagrammes de poudre, en établissant l'indexation des raies de diffraction. Les enregistrements de Debye-Scherrer ont été réalisés au goniomètre à compteur avec le maximum de précautions pour obtenir la plus grande précision et la meilleure reproductibilité possible, de l'ordre du centième de degré θ.

Un programme de calcul, écrit en langage Fortran pour machine « I. B. M. », permet l'affinement des paramètres suivant une méthode proche de celle indiquée par Burnham ([2]), à partir de l'équation de calcul des distances interréticulaires du système monoclinique dans l'espace réciproque : $D_c^2 = 1/d^2 = h^2A^2 + k^2B^2 + l^2C^2 + 2hlAC\cos\beta'$. On compare les valeurs de d (ou de θ) mesurées et calculées, le but de l'affinement étant la minimisation des écarts. Un terme correctif est introduit pour tenir compte des erreurs systématiques dues à la méthode des poudres, erreurs qui s'annulent quand θ tend vers 90°; nous avons utilisé à cet effet la fonction de Taylor et Sinclair $[(\cos^2\theta/\theta) + (\cos^2\theta/\sin\theta)]$ qui semble correspondre le mieux aux divers effets qui se superposent : excentricité de l'échantillon, divergence du faisceau X, absorption et réfraction dans l'échantillon. La fonction

$$E = D_m^2 + K\sin^2 2\theta\left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin\theta}\right) - (h^2A^2 + k^2B^2 + l^2C^2 + 2hlAC\cos\beta')$$

représente l'écart entre valeurs mesurées et calculées. Pour rendre cette fonction minimale nous annulons sa différentielle totale, A, B, C, $\cos\beta'$, K et D_m^2 étant considérés comme des variables indépendantes, $(D_m^2 - D_c^2)$ comme la différentielle de D_m^2; donc

$$dE = \frac{\partial E}{\partial A}dA + \frac{\partial E}{\partial B}dB + \frac{\partial E}{\partial C}dC + \frac{\partial E}{\partial(\cos\beta')}d(\cos\beta') + \frac{\partial E}{\partial K}dK + \frac{\partial E}{\partial(D_m^2)}d(D_m^2) = 0,$$

dA, dB, dC, $d\cos\beta'$ représentant les corrections à apporter aux paramètres pour minimiser les écarts entre valeurs mesurées et calculées de d (ou θ). En multipliant cette équation successivement par chacune des cinq différentielles partielles, $\partial E/\partial A, \ldots, \partial E/\partial K$, on obtient un système de cinq équations à cinq inconnues ($dA, \ldots, dK$) dont les coefficients sont calculés à partir des données expérimentales, en sommant les contributions dues aux plans choisis pour le calcul d'affinement, d'indices *hkl* identifiés sûrement.

Un calcul itératif dont l'avancement est contrôlé en suivant la valeur de la somme des écarts $(D_m^2 - D_c^2)$ conduit aux valeurs corrigées de a, b, c et β. La validité du résultat étant liée à celle des indexations, ce calcul est effectué à plusieurs reprises en utilisant progressivement un nombre de plus en plus grand de plans dont l'indexation peut être établie sans ambiguïté. Un certain nombre d'ambiguïtés dans les indexations ont été résolues par élimination des plans pour lesquels l'observation des intensités

de tache sur les diffractogrammes de monocristaux montrait l'impossibilité d'apparition sur le diagramme de poudre.

La reproductibilité des valeurs des paramètres déduites de diagrammes distincts est de l'ordre de quelques millièmes d'angströms, et la concordance entre les valeurs observées et calculées des angles de diffraction θ est de l'ordre du centième de degré en moyenne, soit de l'ordre de grandeur de la reproductibilité en position d'un enregistrement à l'autre.

Pour le sel de potassium $KH_5(PO_4)_2$, nous arrivons aux résultats

$$a = 7,849\,\text{Å}; \quad b = 10,6885\,\text{Å}; \quad c = 9,5575\,\text{Å}\,(\pm 0,002\,\text{Å}); \quad \beta = 114,346 \pm 0,003^\circ$$

ce qui conduit à

$$V = 730,5\,\text{Å}^3, \quad Z = 4, \quad d_X = 2,128.$$

La totalité du diagramme de poudre a pu être indexé jusqu'à $40^\circ\theta$; pour des valeurs de θ plus grandes, les raies enregistrées ont une forme trop mal définie pour être indexées.

Pour le sel de sodium, l'indétermination sur le sens positif des axes Ox et Oz a été levée en comparant les positions des plans réticulaires observés et calculés en considérant le cristal comme orthorhombique, c'est-à-dire après affinement de la valeur des paramètres en posant $\beta = 90^\circ$ et en éliminant tous les plans pour lesquels le produit hl n'est pas nul. Nous avons finalement obtenu les valeurs suivantes :

$$a = 8,499\,\text{Å}; \quad b = 7,855\,\text{Å}; \quad c = 10,350\,\text{Å}\,(\pm 0,002\,\text{Å}); \quad \beta = 90,40 \pm 0,03^\circ$$

ce qui conduit à

$$V = 691,0\,\text{Å}^3, \quad Z = 4, \quad d_X = 2,095.$$

Ici aussi le diagramme de poudre a pu être indexé jusqu'à $\theta = 40^\circ$.

La densité des cristaux a été mesurée sur poudre fine (grains inférieurs à 40 μ) avec un pienomètre à benzène à $20,0 \pm 0,1^\circ$C. Nous trouvons pour le sel de potassium $d_m = 2,128 \pm 0,002$ et pour le sel de sodium $d_m = 2,092 \pm 0,003$, valeurs, remarquablement proches de celles calculées, permettant éventuellement un contrôle de la stœchiométrie du composé étudié.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) A. NORBERT, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 1

(2) BOKIJ et BUROWAJA, *Kalij.* (Russ.), 2, 1937, p. 32.

(3) BURNHAM, *Annual report of the director of the Geophysical Laboratory*, Carnegie Institute, 1961, p. 132.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique de l'acide polymétatellurique et des anhydrides telluriques cristallisés.* Note (*) de MM. **Jacques Moret** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle à l'air de l'acide polymétatellurique et des anhydrides telluriques cristallisés confirment l'existence de deux variétés cristallines TeO_3A, TeO_3B et révèlent celle d'un composé intermédiaire ($TeO_3.TeO_2$).

Les travaux les plus récents sur la décomposition des acides orthotelluriques ou polymétatelluriques concernent des produits amorphes ou de cristallinité mal définie [(1) à (4)]. Ce n'est que très récemment que le premier composé cristallisé de formule $(TeO_3.H_2O)_n$ a été signalé tout d'abord par O. Glemser, M. Mya Tha et E. Schwarzmann (5) puis par nous-mêmes dans une Note (6) où nous présentons également la synthèse de deux oxydes telluriques cristallisés TeO_3A et TeO_3B.

L'étude thermogravimétriques a été conduite soit en régime de chauffe continu à l'aide d'une thermobalance « Adamel » type CT 59 soit en régime isotherme dans un four à régulation. Analyse chimique, radiocristallographie et spectrographie infrarouge permettent de caractériser les composés formés en cours de réaction.

La figure 1 rassemble les résultats obtenus pour $(TeO_3, H_2O)_n$ (I), TeO_3A (II) et TeO_3B (III), pour des masses d'échantillon de l'ordre de 0,3 g et une vitesse de chauffe de 5°C/h.

Les paliers ou pseudo-paliers intermédiaires des thermogrammes sont précisés par des expériences en régime de chauffe isotherme à des températures convenablement choisies. Voici nos conclusions :

1° L'acide polymétatellurique est stable jusqu'à 250°C où il n'est pas décomposé après plusieurs jours de chauffe. Maintenu pendant plusieurs semaines à 330°C il se transforme en un composé jaune orangé, mal cristallisé (dont les raies visibles du diagramme de poudre sont identiques aux raies les plus intenses de celui de l'anhydride tellurique TeO_3B), stable jusqu'à 380°C. A 410°C, on observe une nouvelle perte de poids qui s'arrête après plusieurs semaines. Le composé obtenu est bien cristallisé et son analyse chimique correspond à $TeO_3.TeO_2$. Il est stable jusqu'à environ 420°C et se décompose au-dessus en donnant TeO_2.

2° L'oxyde tellurique TeO_3A est stable jusqu'à 350°C. Nous avons seulement constaté une légère perte de poids, de l'ordre de 0,2 %, sans la moindre modification de son diagramme X. A 390°C, après plusieurs semaines on observe une perte de poids qui correspond au passage à $TeO_3.TeO_2$. Le diagramme X est identique à celui obtenu dans la dégradation de $(TeO_3.H_2O)_n$ pour un produit de même composition.

3° L'oxyde tellurique TeO_3B se décompose à une température légèrement plus élevée que celle de TeO_3A, entre 390 et 410°C suivant son degré de cristallinité. Le produit formé à cette température s'identifie lui aussi par la perte de poids, l'analyse chimique et le diagramme X au composé de formule $TeO_3.TeO_2$.

4° Au-dessus de 420°C les deux oxydes telluriques se dégradent en donnant un mélange de TeO_2 et de $TeO_3.TeO_2$. Un lavage avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique permet d'extraire de ce mélange le composé $TeO_3.TeO_2$. Ainsi, l'étude thermogravimétrique en régime isotherme précise les résultats de la thermolyse à température croissante. Elle permet d'isoler une nouvelle espèce de formule $TeO_3.TeO_2$ dont les résultats de l'analyse chimique du tellure, les caractéristiques X et infrarouges sont données ci-après : ($TeO_3.TeO_2$), % en Te; trouvé, 76,15; calculé, 76,13.

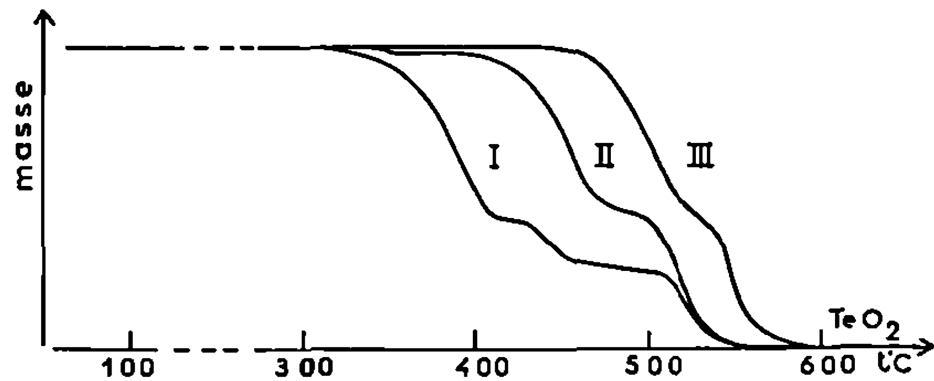


Fig. 1.

TABLEAU I.

d (Å).	Ir.	d (Å).	Ir.	d (Å).	Ir.	d (Å).	Ir.	d (Å).	Ir.
7,670...	8	2,459...	20	2,002...	14	1,662...	7	1,431...	5
5,180...	13	2,381...	20	1,958...	6	1,637...	6	1,421...	2
4,005...	20	2,344...	9	1,927...	6	1,623...	9	1,416...	3
3,863...	30	2,324...	3	1,912...	3	1,570...	11	1,391...	1
3,544...	5	2,286...	7	1,818...	12	1,547...	9	1,381...	4
3,479...	20	2,269...	8	1,788...	5	1,537...	4	1,359...	2
3,395...	100	2,255...	9	1,778...	4	1,533...	4	1,336...	9
2,976...	40	2,244...	11	1,764...	7	1,497...	8	1,285...	4
2,830...	9	2,178...	2	1,740...	7	1,491...	8	1,274...	4
2,767...	5	2,134...	4	1,730...	12	1,487...	8	1,253...	3
2,593...	10	2,090...	1	1,698...	11	1,459...	1	1,231...	3
2,561...	14	2,054...	8	1,670...	8	1,449...	3	1,187...	1

Nombre d'ondes (cm^{-1}).....	425	460	533	553	675	705	760	825
Intensité.................	M	F	F	M	M	TF	épaulement	M

L'analyse thermique différentielle de tous les composés nouveaux obtenus à l'état cristallisé $(TeO_3.H_2O)_n$, TeO_3A, TeO_3B, $TeO_3.TeO_2$ a été effectuée à l'aide d'un appareil Adamel type ATD 63. Les masses des produits analysés, comprises entre 0,1 et 0,2 g ont été placées dans des creusets d'or et la vitesse de chauffe était de 300°C/h.

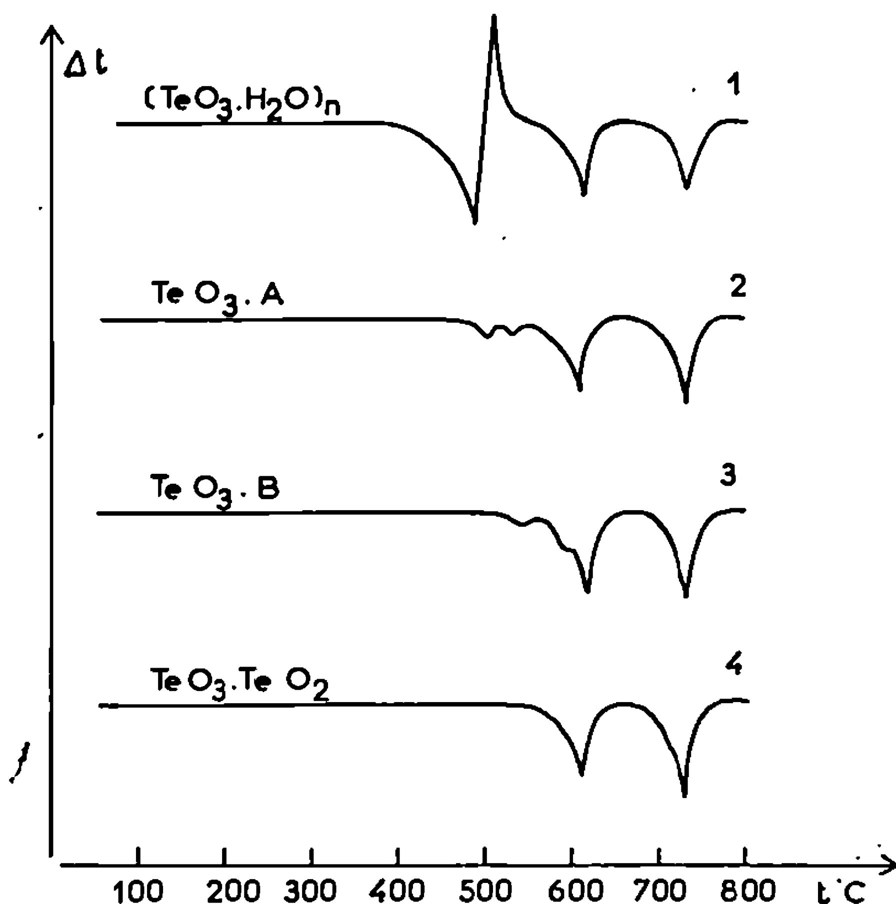


Fig. 2.

La figure 2 présente les courbes enregistrées pour chaque composé. Nous les interprétons comme suit :

— $(TeO_3.H_2O)_n$ (courbe 1) : 390-490°C : départ de l'eau et début de cristallisation de TeO_3B (pic endo); 490-550°C : fin de cristallisation de TeO_3B et cristallisation de $TeO_3.TeO_2$ (pic exo); 550-635°C : décomposition de $TeO_3.TeO_2$ (pic endo); 720-740°C : fusion de TeO_2 (pic endo).

— TeO_3A (courbe 2). 480-550°C : départ d'oxygène (effet endo), cristallisation de $TeO_3.TeO_2$ (effet exo); 550-635°C : décomposition de $TeO_3.TeO_2$ (pic endo); 720-740°C : fusion de TeO_2 (pic endo).

— TeO_3B (courbe 3). 520-590°C : départ d'oxygène (effet endo) cristallisation de $TeO_3.TeO_2$ (effet exo.); 590-635°C : décomposition de $TeO_3.TeO_2$ (pic endo); 720-740°C : fusion de TeO_2 (pic endo).

— $TeO_3.TeO_2$ (courbe 4). 550-635°C : décomposition de $TeO_3.TeO_2$ (pic endo); 720-740°C : fusion de TeO_2 (pic endo).

Ces résultats confirment ceux de la thermogravimétrie.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) GERHART JANDER et F. KIENBAUM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 316, 1962, p. 41-53.
(2) J. ROSICKY, J. LOUB et J. PAVEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 334, 1965, p. 312-320.
(3) O. N. BREUSOV, O. I. VOROB'EVA, N. A. DRUZ', T. V. REVZINA et B. P. SOBOLIEV, *Izvest Akad. Nauk S. S. S. R. Neorg. Materlialy*, 2, 1966, p. 308-318.
(4) W. A. DUTTON et W. CH. COOPER, *Chem. Rev.*, 66, n° 6, 1966, p. 657-675.
(5) O. GLEMSER, M. MYA THA et E. SCHWARZMANN, *Naturwissenschaften*, 53, n° 17, 1966, p. 431.
(6) M. MAURIN et J. MORET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 22.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode de synthèse du composé d'addition* XeF_2-XeF_4 (1). Note (*) de MM. **Paul Allamagny**, **Michel Langignard** et **Paul Dognin**, présentée par M. Henri Moureu.

La seule méthode mentionnée dans la bibliographie pour obtenir le composé d'addition XeF_2-XeF_4, consiste à chauffer séparément les deux fluorures et à recondenser ensuite le mélange des vapeurs. Ceci impose que le chauffage des fluorures soit rigoureusement contrôlé afin d'obtenir la même valeur des tensions de vapeur nécessaire à la formation d'un

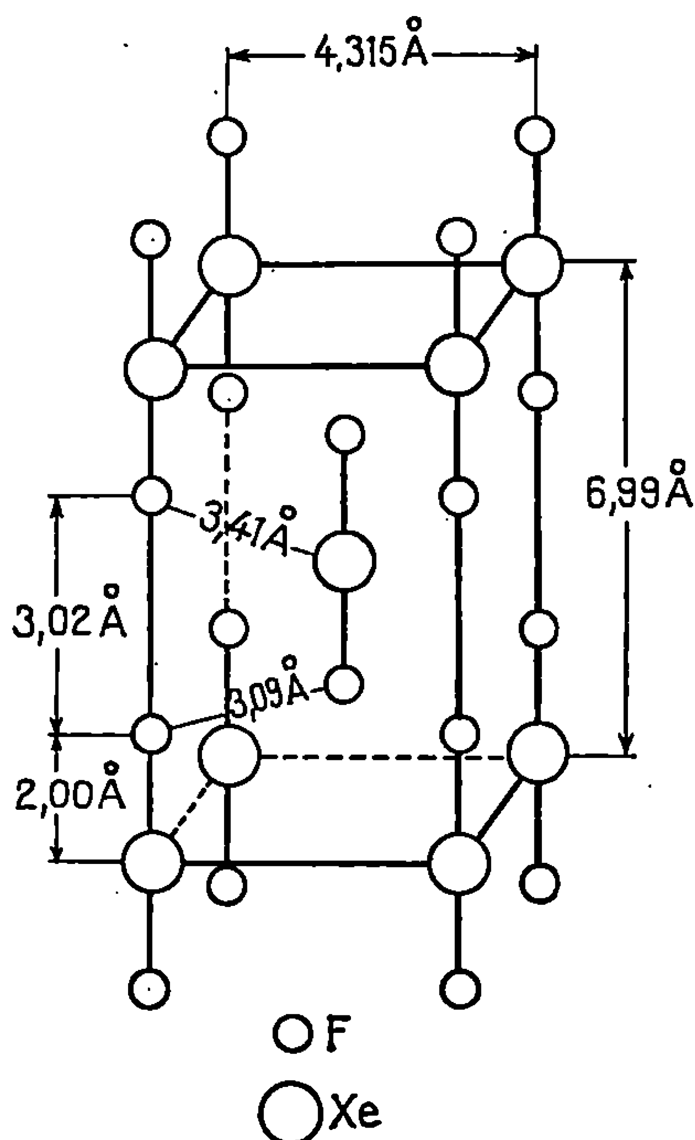


Fig. 1. — Structure de XeF_2.

mélange équimoléculaire. La réaction de synthèse a donc lieu en phase vapeur (2).

Le spectre radiocristallographique et le système cristallin de XeF_2-XeF_4 sont parfaitement connus (3) :

Système cristallin monoclinique;

$$a = 6{,}64\ \text{Å};\quad b = 7{,}33\ \text{Å};$$
$$c = 6{,}40\ \text{Å};\quad \beta = 92^\circ 40';$$

Groupe spatial P $2_1/c$;

Masse volumique du solide : 4,02 g/cm^3.

Tout se passe comme si le difluorure de xénon entrait dans la structure de XeF_4 en la dilatant tout en lui gardant le même système cristallin.

Notre méthode consiste à synthétiser ce composé uniquement en « phase solide » et à « température ambiante ». Les deux fluorures sont broyés

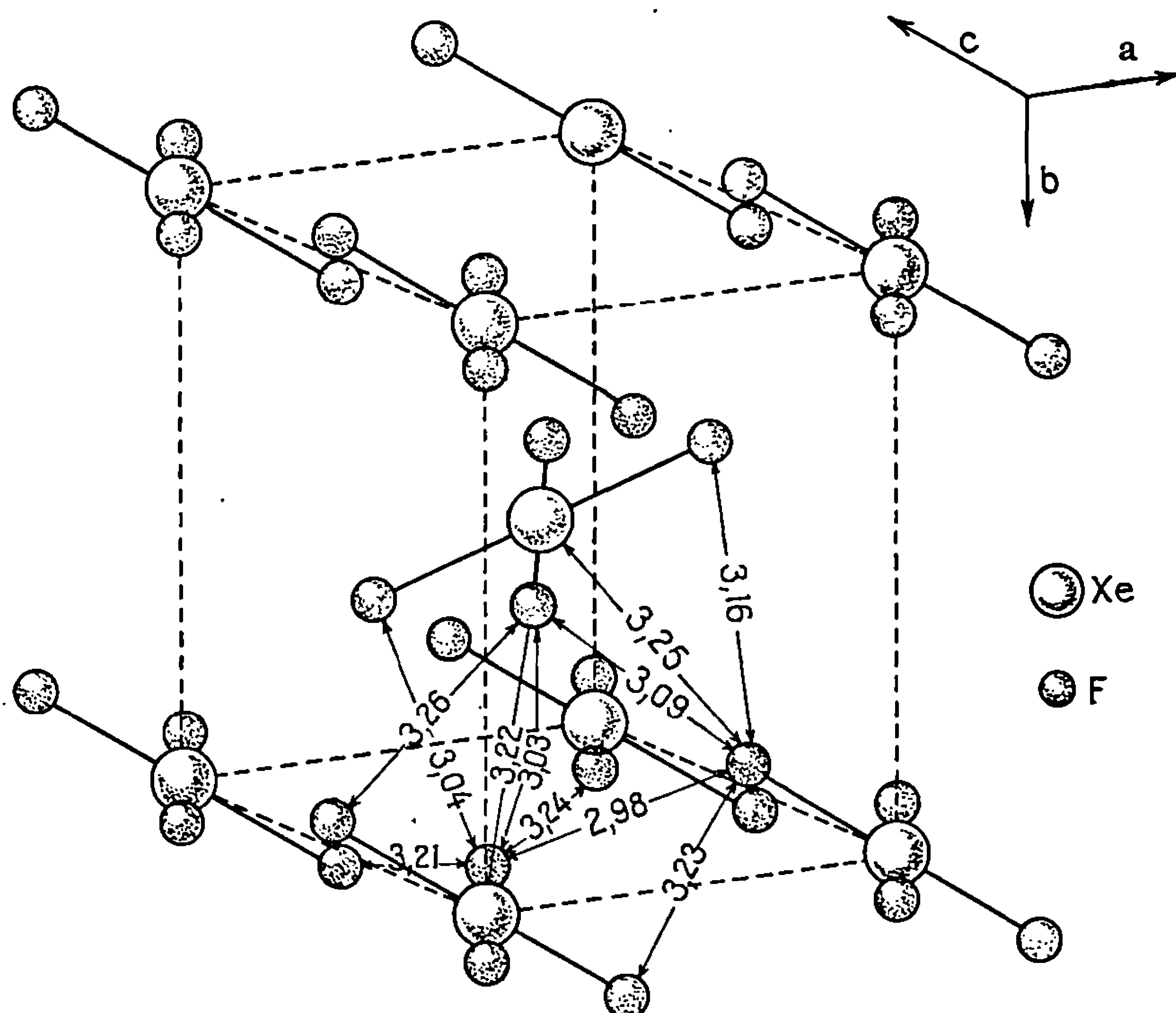


Fig. 2. — Structure de XeF_4.

au mortier séparément, puis mélangés mécaniquement dans les proportions molaires 1/1. La réaction est immédiate et parfaitement reproductible. Les analyses radiocristallographique et chimique sont en accord d'une part avec les données bibliographiques et d'autre part avec la formule globale.

Exemple de synthèse. — Toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère sèche d'azote afin d'éviter toute hydrolyse des fluorures. On broie séparément 4,497 g de XeF_2 et 5,503 g de XeF_4 dans un mortier. Les deux poudres sont ensuite mélangées à l'aide d'une spatule pendant quelques minutes, à la température ambiante, dans un

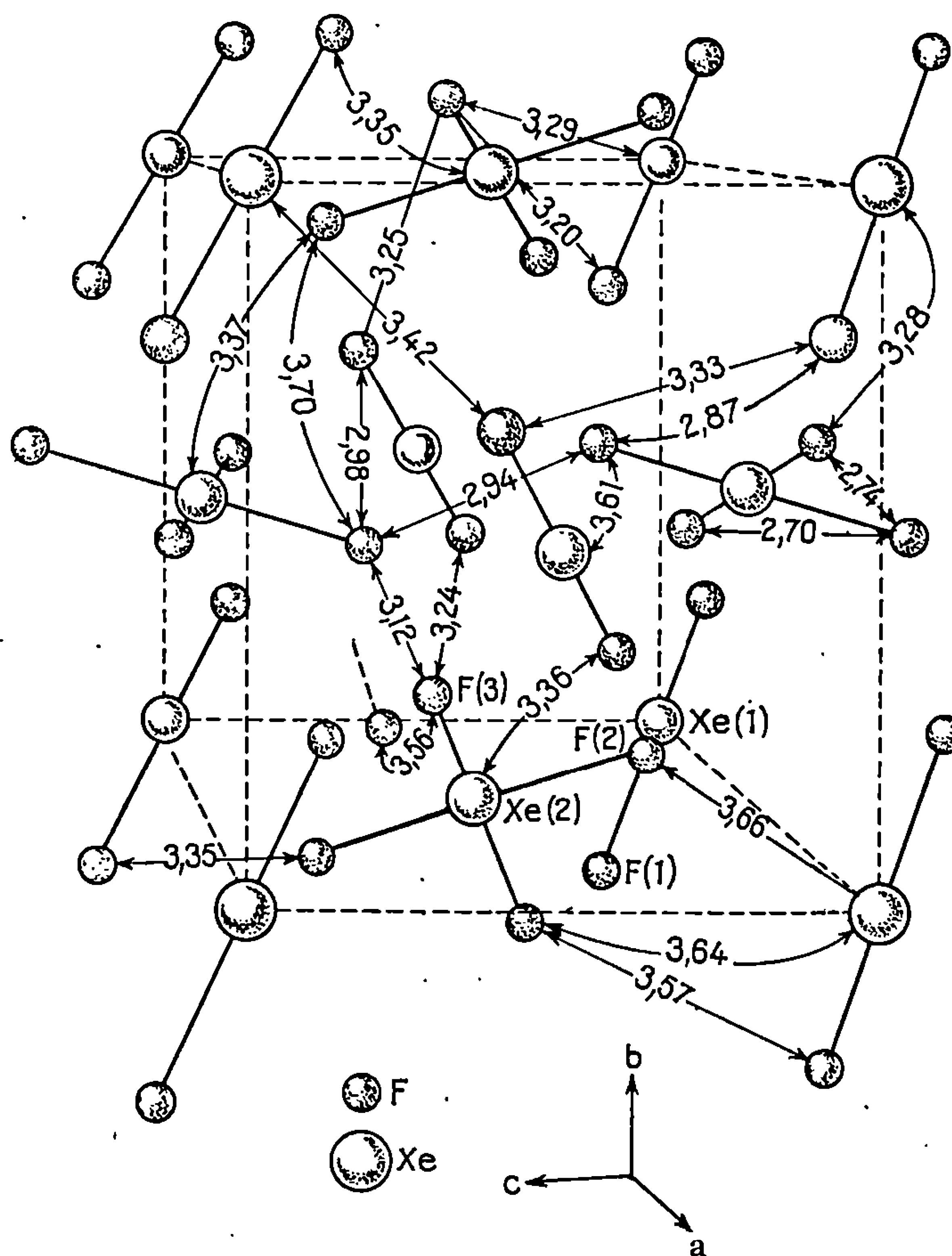


Fig. 3. — Structure du composé XeF_2-XeF_4.

récipient de téflon. Nous obtenons ainsi 10 g du composé d'addition XeF_2-XeF_4. Cette méthode est facilement transposable à une plus grande quantité de produit.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) Cette étude a été faite avec la participation financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(2) J. H. Burns, R. D. Ellison et H. A. Levy, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1569.

(3) J. H. Burns, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 536.

(*Société l'Air Liquide,*
Laboratoires Centraux « L. C. G. »,
28, *rue de la Grange-aux-Belles, Paris,* 10e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution électrophile en série thiazolique.* Note (*)
de MM. **Henri J. M. Dou, Alain Friedmann, Gaston Vernin** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

La nitration d'une série d'alcoyl-thiazoles est réalisée par le mélange sulfonitrique. On obtient dans tous les cas les mono nitrothiazoles correspondants en position 4 ou 5. D'autre part, la réactivité relative de ces divers substrats par rapport au benzène est établie par la méthode compétitive indirecte. On indique aussi les déplacements chimiques des divers nitrothiazoles synthétisés.

Poursuivant notre étude sur la réactivité du cycle thiazolique vis-à-vis des réactifs électrophiles (1) nous avons réalisé la nitration par le mélange sulfonitrique des substrats suivants : diméthyl-2.4 thiazole; *i*-propyl-2 éthyl-5 thiazole; diméthyl-2.5 thiazole; méthyl-2 éthyl-5 thiazole; éthyl-2 méthyl-5 thiazole; *i*-propyl-5 thiazole; méthyl-4 thiazole; méthyl-5 thiazole; *t*-butyl-2 méthyl-5 thiazole.

1. Conditions opératoires. — Après avoir réalisé la synthèse par substitution des divers nitrothiazoles, nous avons mis au point une méthode compétitive d'étude de réactivité en utilisant le diméthyl-2.4 thiazole comme témoin. On utilise 0,020 mole de substrat, 0,020 mole de témoin, 2 cm^3 d'acide nitrique fumant et 4 cm^3 d'acide sulfurique concentré. La température de réaction est de 70°, le temps de réaction est de 40 mn. En fin de réaction on dilue le mélange par de l'eau glacée, puis on extrait au chloroforme, sèche et analyse les produits de réaction par chromatographie en phase vapeur.

On obtient ainsi la réactivité relative des divers substrats étudiés, par rapport au diméthyl-2.4 thiazole. Cependant, afin de déterminer la valeur de cette réactivité par rapport au benzène, nous avons en un second temps, déterminé la réactivité relative du diméthyl-2.4 thiazole et du chlorobenzène. En effet, la réactivité de celui-ci par rapport au benzène est connue (2) étant beaucoup plus faible que celle du benzène elle permet d'utiliser le même mode opératoire que celui que nous venons de décrire.

2. Résultats obtenus. — Réactivités rapportées *à une* position du benzène :

Substrats.	Position.	Réactivité.
Méthyl-4 thiazole	5	0,009
Méthyl-5	4	0,006
Diméthyl-2.4	5	0,150
Diméthyl-2.5	4	0,046
Méthyl-2 éthyl-5	4	0,059
Éthyl-2 méthyl-5	4	0,063
t-butyl-2 méthyl-5	4	0,083

Nous nous proposons, prochainement de comparer ces résultats aux différentes données que nous fournira le calcul théorique de structure électronique des ions thiazolium ([3]). Remarquons seulement, que la réactivité du thiophène est 850 fois plus forte que celle du benzène ([4]) ce qui par comparaison nous conduit à :

— réactivité du méthyl-4 thiazole : 1 ;

— réactivité de la position 2 du thiophène : 283 000 ([6]).

ce qui met en évidence l'effet de désaturation prépondérant introduit par la protonation à l'azote du substrat.

3. Résonance magnétique nucléaire. — La récente série de spectres de R.M.N. de thiazoles substitués publiée par G. Borgen, S. Gronowitz, R. Dahlbom et B. Holmberg ([5]) nous incite à faire connaître nos propres résultats. Les spectres ont été réalisés sur un appareil « Varian » A 60, à une concentration en poids voisine de 5 % dans le chloroforme deutérié, le T.M.S. étant utilisé comme référence interne,

	Protons cycliques.			Protons en α.			Protons en β.		
Thiazoles.	H_2.	H_4.	H_5.	H_2.	H_4.	H_5.	H_2.	H_4.	H_5.
Éthyl-5 nitro-4	8,6	–	–	–	–	3,26	–	–	1,38
Diméthylamino-2 nitro-5	–	8,07	–	–	–	–	3,16	–	–
Éthyl-2 méthyl-5 nitro-4	–	–	–	2,97	–	2,75	1,31	–	–
i-propyl-5 nitro-4	8,58	–	–	–	–	4,02	–	–	1,40
Méthyl-4 nitro-5	8,74	–	–	–	2,80	–	–	–	–
Méthyl-2 éthyl-5 nitro-4	–	–	–	2,65	–	3,18	–	–	1,33
Diméthyl-2.4 nitro-5	–	–	–	–	2,70	2,74	–	–	–
t-butyl-2 méthyl-5 nitro-4	–	–	–	–	–	2,77	1,44	–	–
i-propyl-2 éthyl-5 nitro-4	–	–	–	3,50	–	3,25	1,40	–	1,38
Diméthyl-2.5 nitro-4	–	–	–	2,70	–	2,62	–	–	–
Amino-2 nitro-5 solvant D. M. S. O	–	8,25	–	–	–	–	–	–	–
Nitro-2 solvant D. M. S. O.	–	8,08	8,31	–	–	–	–	–	–

dans le cas du diméthyl-2.4 nitro-5 thiazole, et dans celui du diméthyl-2.5 nitro-4 thiazole, les deux valeurs relatives soit à une position soit à une autre ne peuvent pas être différenciées.

Les déplacements chimiques indiqués dans ce tableau sont fournis en parties par million, et dans le cas de figures de couplage c'est le centre de la figure qui est indiqué.

Ce travail a fait l'objet d'une Communication aux journées d'étude de la Société chimique des Sections du Sud de la France, à Toulouse, décembre 1967.

(*) Séance du 19 février 1968.
(1) H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2395.
(2) M. L. Bird et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 918.
(3) Mme J. Vitry-Raymond, Travaux en cours.
(4) E. Imoto et R. Motoyama, *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.*, 55, 1952, p. 305.
(5) G. Borgen, S. Gronowitz, R. Dahlbom et B. Holmberg, *Acta Chemica Scandinavica*, 20, 1966, p. 2513.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse, Marseille, 11e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les transpositions observées lors des réactions du chlorure de benzyle magnésium.* Note (*) de MM. **Iradj Partchamazad, André Guillemonat** et **Jean-Claude Traynard**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est connu que, avec certains réactifs, le chlorure de benzyle magnésium donne, à côté du produit normalement attendu, des composés résultant de la fixation du réactif sur le cycle aromatique en position ortho ou para. La nature et les proportions des différents produits obtenus ont été déterminées lorsque les réactifs utilisés sont l'anhydride acétique, le sulfate diéthylique, l'oxyde d'éthylène et l'acétaldéhyde.

Tiffeneau et Delange ([1]) ont signalé en 1903 que l'action du formaldéhyde sur le chlorure de benzyle magnésium conduisait non pas au phényl-1 éthanol-2 mais à l'orthotolylméthanol.

Des transpositions analogues, partielles ou totales, ont été mises en évidence et étudiées par différents auteurs [([2]) à ([5])]. Ayant été amenés à utiliser le chlorure de benzyle magnésium pour préparer des corps de référence nécessaires à un autre travail ([6]), il nous a paru intéressant de vérifier dans chaque cas la nature des différents produits obtenus ainsi que les proportions de chacun d'eux. Les structures ont été vérifiées par les spectres R. M. N. et infrarouge. Le nombre des isomères et les proportions de chacun d'eux ont été déterminés par chromatographie gazeuse, ou par les spectres R. M. N., quelques fois avec ces deux moyens.

Dans les conditions précisées ci-dessous dans la partie expérimentale, les résultats obtenus sont les suivants :

Avec l'anhydride acétique : Pour 100 moles de produits : 41 moles de benzylméthylcétone, 29 moles d'o-tolylcétone, 30 moles d'acétate de benzyle.

Avec le sulfate diéthylique : Environ 93 % de *n*-propylbenzène et 7 % de méthyl-1 éthyl-2 benzène. Nous sommes ici en contradiction avec Burtle et Shriner ([7]) qui signalent avoir obtenu comme produit transposé le méthyl-1 éthyl-4 benzène.

Avec l'oxyde d'éthylène : Nous observons une transposition partielle comme Gilman et Kirby ([5]), tandis que Masao Ohara ([8]) n'indique que le phényl-1 propanol-3 comme produit obtenu. Les proportions trouvées par nous sont environ de 88 % de phényl-1 propanol-3 et 12 % de paratolyléthanol.

Avec l'acétaldéhyde : Nous avons vérifié les résultats indiqués dans la littérature [([5]), ([9])] à savoir qu'il ne se produit aucune transposition en ortho ou para, mais il se forme de nombreux produits secondaires, non identifiés, difficilement séparables du phényl-1 propanol-2.

Enfin nous avons examiné l'action du sulfate diméthylique sur les dérivés magnésiens de deux homologues du chlorure de benzyle : l'orthotolylchlorométhane et le paratolylchlorométhane. Aucune transposition n'a été observée dans ces deux cas.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La pureté du chlorure de benzyle utilisé a été vérifiée par chromatographie gazeuse, de plus il a toujours été employé fraîchement distillé.

Action de l'anhydride acétique. — Le dérivé magnésien est versé dans une solution éthérée d'anhydride acétique refroidie à — 70°C.

Les produits obtenus sont analysés quantitativement par chromatographie gazeuse sur une colonne de 5 m Lac 728, Lp 49 succinate de diéthylène-glycol fixé sur « chromosorb » W 600 avec programmation de température de 80 à 200°C à raison de 4°C/mn. Le gaz vecteur était de l'hydrogène.

Les proportions des différents produits ont été déterminées également par les spectres R. M. N. Les glissements chimiques, par rapport au T. M. S., déterminés sur l'appareil « Varian » A 60 avec comme solvant le tétrachlorure de carbone, sont les suivants :

TABLEAU I.

Composés.	CH_2.	CH_3.	Cycle benzénique.
$C_6H_5—CH_2—CO—CH_3$	$3,5 .10^{-6}$	2.10^{-6}	$7,19.10^{-6}$
$C_6H_5—CH_2—O—CO—CH_3$	$5,16.10^{-6}$	$2,16.10^{-6}$	$7,27.10^{-6}$
o-$CH_3—C_6H_4—CO—CH_3$ (a, b)	—	(a) $2,245.10^{-6}$	—
		(b) $2,466.10^{-6}$	—
p-$CH_3—C_6H_4—CO—CH_3$ (a, b)	—	(a) $2,34 .10^{-6}$	$7,16.10^{-6}$
		(b) $2,425.10^{-6}$	$7,77.10^{-6}$

A titre d'exemple le dosage de l'o-tolylméthylcétone par chromatographie donne 28,5 % et par R. M. N. 29 %.

Action du sulfate diéthylique. — Nous avons suivi le mode opératoire indiqué par Gilman et Catlin [10], une chromatographie gazeuse ne montre que deux produits. Ceux-ci ont été obtenus purs par chromatographie gazeuse préparative (colonne de silicone « GE. SE 30 ») et leurs structures établies par spectrométries R. M. N. et infrarouge.

Action de l'oxyde d'éthylène. — La solution d'oxyde d'éthylène est versée dans la solution du dérivé magnésien. La chromatographie gazeuse révèle deux produits, le phényl-1 propanol-3 (88 %) et le paratolyléthanol (12 %). On a également procédé à un dosage par R. M. N. Les résultats étant identiques à ceux donnés par la chromatographie gazeuse, on en conclut à l'absence d'orthotolyléthanol. Les glissements chimiques, exprimés

en parties par million, des protons des trois isomères, mesurés dans les conditions énoncées plus haut sont les suivants :

TABLEAU II.

	a.	b.	c.	d.	Protons aromatiques.
$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2OH$ .... (a b c d)	2,61	1,82	3,51	4,44	7,1
o-$CH_3—C_6H_4—CH_2—CH_2OH$ .... (b a b c)	2,72	2,216	3,61	4	6,992
p-$CH_3—C_6H_4—CH_2—CH_2OH$ .... (b a c d)	2,64	2,224	3,58	4,1	6,9

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) TIFFENEAU et DELANGE, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 573.
(2) J. ROHMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3029.
(3) P. R. AUSTIN et J. R. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 647.
(4) G. M. GOLEMAN et R. A. FORRESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 27.
(5) H. GILMAN et J. E. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 345-355.
(6) I. PARTCHAMAZAD et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 720.
(7) J. G. BURTLE et R. L. SHRINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2059.
(8) MASAO OHARA, *Chemical Abstracts*, 47, 1953, p. 3347 f.
(9) F. C. WHITMORE et T. K. SLOAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2968.
(10) H. GILMAN et W. E. CATLIN, *Organic syntheses*, 1, p. 471.

(École de Chimie et Département de Chimie organique. Faculté des Sciences de Marseille, traverse de la Barasse, Marseille, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de cyclisation conduisant à des dérivés aziridino-tétrahydrofurannes* (1). Note (*) de Mlle **Janine Cleophax**, M. **Jean Hildesheim**, Mlle **Anne-Marie Sepulchre** et M. **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'obtention d'aziridines à partir de dérivés *trans*-azido-tosyloxy-tétrahydrofurannes par différentes méthodes a été examinée et les aziridines 5, 6 et 7 ont été isolées.

Au cours des dernières années, des substances contenant deux fonctions alkylantes (moutardes azotées, aziridines, esters d'acides sulfoniques, etc.) [(2), (3)] ont été étudiées comme agents cytostatiques. Cependant, il n'a pas été décrit d'agents alkylants possédant les deux fonctions aziridine et mésyloxy sur un système tétrahydrofurannique optiquement actif.

Dans cette Note, nous rapportons la synthèse de dérivés N- et O-substitués d'hydroxyméthyl-2 aziridino-tétrahydrofurannes.

Du point de vue chimique ces aziridines sont des intermédiaires intéressants parce que susceptibles de donner lieu à des réactions d'ouverture du cycle conduisant à des composés diamino-, amino-halogèno-, amino-mercapto-tétrahydrofurannique.

La synthèse et les propriétés chimiques d'aziridines portées par un cycle pyranose ont été le sujet de plusieurs publications [(4) à (8)]. Il est étonnant cependant de ne trouver qu'un seul article (7) mentionnant la synthèse d'un pentofuranoside portant une fonction aziridine.

Pour la formation d'une aziridine, la disposition *trans*-diaxiale des groupes α-amino-sulfonyloxy sur un cycle à six éléments semble être nécessaire. Bien que cette orientation véritablement *trans*-diaxiale n'existe pas dans le cas d'un cycle à cinq chaînons, on a pensé que des substituants appropriés *trans* en C-3 et C-4 d'un tétrahydrofuranne seraient susceptibles de conduire à la cyclisation en aziridine.

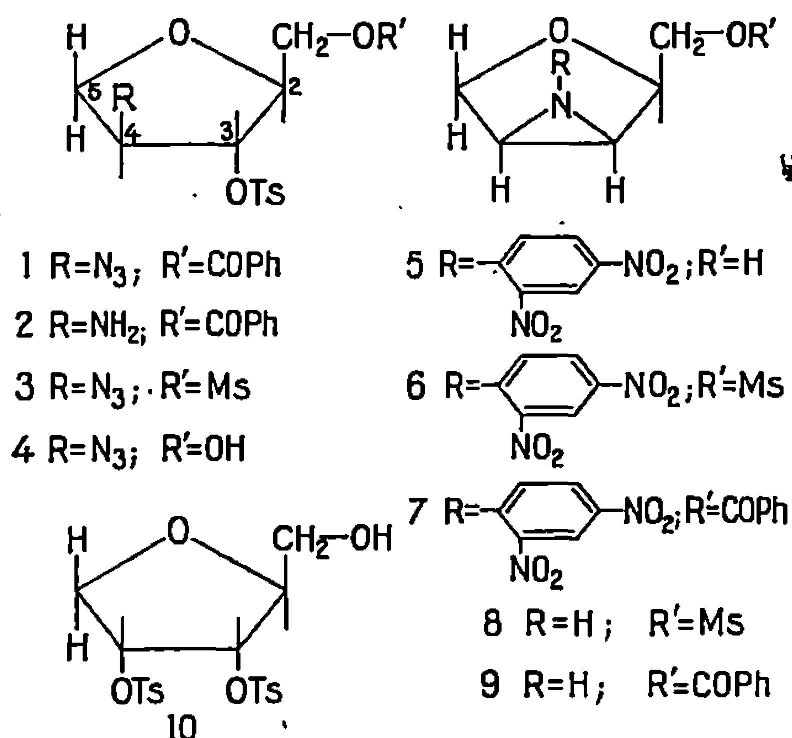
Le *trans*-azido-(4 S) tosyloxy-(3 S) benzoyloxyméthyl-(2 S) tétrahydrofuranne (10) 1 a été traité par l'hydrate d'hydrazine en présence de nickel de Raney suivant le procédé de Guthrie et Murphy (4). Il y a décomposition au cours de la réaction et aucun produit défini n'a pu être isolé. Cependant lorsque ce monoazide 1 a été réduit par l'hydrure de lithium aluminium dans le tétrahydrofuranne, l'aziridine attendue a été obtenue. A cause des difficultés d'isolement de cette épimine, soluble dans l'eau, elle a été convertie en son dérivé cristallisé N-dinitro-2.4 phényle 5 [F 175°; $[\alpha]_D^{25}$ — 230° (méthanol; $c = 0,3$)]. Celui-ci a été mésylé et benzoylé par les méthodes usuelles donnant respectivement les épimines O-mésyle 6 [F 149°; $[\alpha]_D^{25}$ — 136° (méthanol; $c = 1,1$)] et O-benzoyle 7 [F 172°; $[\alpha]_D^{25}$ — 42° (méthanol; $c = 1$)].

La structure de 6 et 7 a été confirmée par spectrographie de masse et de R. M. N.

Nos tentatives pour enlever le groupe N-dinitro-2.4 phénylc de 6 par les méthodes habituelles ont échoué. La synthèse du système 8 possédant une fonction épimine libre et un groupe mésyloxyméthyl en C-2 n'a donc pu être réalisée par réduction par l'hydrure de lithium aluminium du dérivé 1.

Il était intéressant d'autre part d'examiner la cyclisation d'un *trans*-amino-tosyloxy-tétrahydrofuranne 2. Nous avions pensé que l'amine 2 pourrait être obtenue par réduction catalytique de l'azide 1.

Une série d'expériences a montré que l'amine 2 ne pouvait être obtenue



ainsi, mais il y a *in situ* formation d'aziridine 9 avec un rendement de 40 %. Cette dernière a été facilement caractérisée comme picrate [F 155-158°; $[\alpha]_D^{26}$ + 24° (méthanol; $c = 0{,}7$)] et comme dérivé N-dinitro-2.4 phényle 7 identique à celui préparé par réduction du monoazide 1 par l'hydrure de lithium aluminium suivie de dinitrophénylation et benzoylation. Ces résultats montrent clairement que le système *trans*-amino-tosyloxy, situé sur un cycle tétrahydrofuranne, est dans une position tellement favorable pour la formation d'aziridine que la cyclisation a lieu spontanément. Il semble donc que la méthode de choix pour la préparation du système 8 soit la réduction catalytique d'un *trans*-azido-sulfonyloxy tétrahydrofuranne substitué en C-2 comme c'est le cas pour le dérivé 3.

Le dérivé 3 a été facilement préparé à partir du *cis*-ditosyloxy-3.4 tétrahydrofuranne ([9]) 10. Lorsque 10 a été traité par l'azidure de sodium dans le N, N-diméthylformamide 1 h 20 mn à 120°, le monoazide 4 a été obtenu avec un rendement de 80 %. La stéréochimie *trans* en C-3 et C-4 a été confirmée par spectrographie de R. M. N. Cette réaction montre que, au cours du déplacement par l'ion azide, le groupe hydroxyméthyl en C-2 dans 10 qui est *trans* par rapport aux deux groupes tosyles

en C-3 et C-4 n'intervient pas. Par mésylation ou benzoylation de l'hydroxyle libre de 4, les dérivés *trans* azido-(4 S) tosyloxy-(3 S) mésyloxyméthyl-(2 S)-tétrahydrofuranne 3 [F 71-72°; $[\alpha]_D^{25}$ — 32° (chloroforme; $c = 1,2$)] et le benzoyloxyméthyl-(2 S) correspondant 1 ont été obtenus. Ce dernier est identique à celui préparé par la méthode précédente ([10]).

La cyclisation du mésyloxyméthyl *trans*-azido-tosyloxy tétrahydrofuranne 3 sera décrite dans un article ultérieur.

(*) Séance du 29 janvier 1968.

([1]) 10e Communication sur les déplacements en série tétrahydrofurannique; 9e, J. Cleophax, S. D. Gero et J. Hildesheim, *Chem. Comm.* (sous presse).

([2]) A. Loveless, *Genetic and Allied effects of Alkylating Agents*, Butterworths, London, 1966.

([3]) G. P. Wheeler, *Federation Proceedings*, 26, 1967, p. 885.

([4]) R. D. Guthrie et D. Murphy, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5288.

([5]) D. A. Buss, L. Hough et A. C. Richardson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2736.

([6]) B. R. Baker et T. L. Hullar, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4049.

([7]) B. R. Baker et T. L. Hullar, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4053.

([8]) Y. Ali et A. C. Richardson, *Chem. Comm.*, 1967, p. 554.

([9]) J. Cleophax, J. Hildesheim et S. D. Gero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4111.

([10]) J. Cleophax, J. Hildesheim, R. E. Williams et S. D. Gero, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

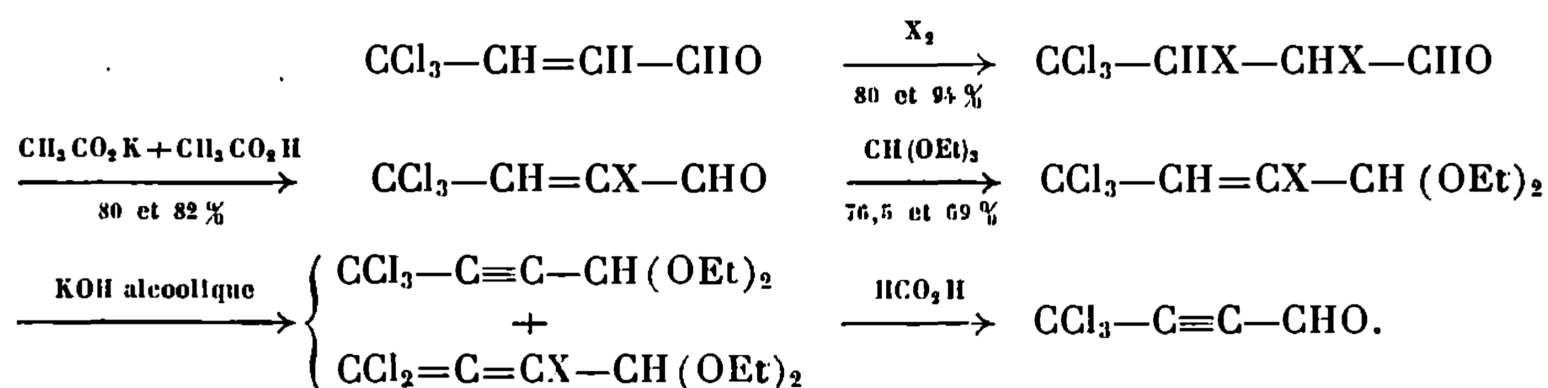
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la préparation et de quelques propriétés de l'aldéhyde trichlorotétrolique.* Note (*) de MM. **André Le Coq** et **Emile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation de $CCl_3—C{\equiv}C—CHO$ à partir du produit d'addition du chlore ou du brome à l'aldéhyde trichlorocrotonique. Cet aldéhyde réagit normalement avec les magnésiens et le réactif de Wittig. Passage par action du brome au bromure d'acide $CCl_3—CBr{=}CBr—COBr$.

Dans le cadre de notre étude de l'aldéhyde trichlorocrotonique ([1]), nous avons étudié sa transformation en l'aldéhyde trichlorotétrolique, composé nouveau pouvant, *a priori*, constituer un point de départ intéressant en synthèse organique.

L'aldéhyde trichlorocrotonique additionne facilement à température ordinaire le chlore (en présence d'une trace d'iode) et le brome. Bien que ces produits d'addition renferment un groupement $CCl_3—CH$ susceptible de se déshydrohalogéner, il a été possible de créer la triple liaison en suivant une voie classique et en utilisant pour le dernier stade (la régénération de l'aldéhyde de son acétal) la méthode de formolyse mise au point récemment dans le laboratoire par A. Gorgues ([2]).

Dans le tableau ci-après, nous avons précisé le rendement des diverses opérations pour $X = Br$ et $X = Cl$ respectivement.



1. Déshydrohalogénation du produit d'addition. — Nous avons vérifié qu'elle menait bien à $CCl_3—CH{=}CX—CHO$ (et non à $CCl_3—CX{=}CH—CHO$) d'abord par voie chimique [transformation en acide par oxydation chromique puis estérification en l'ester $CCl_3—CH{=}CBr—CO_2Et$ dont le spectre infrarouge est bien identique à celui obtenu en condensant le chloral avec le phosphorane $(C_6H_5)_3P{=}CBr—CO_2Et$], puis ultérieurement par R. M. N. : existence de deux protons non couplés $\delta = 9{,}28 . 10^{-6}$ et $7{,}85 . 10^{-6}$ dans le cas de $X = Br$, $\delta = 9{,}44 . 10^{-6}$ et $7{,}51 . 10^{-6}$ dans le cas de $X = Cl$.

Notons à ce sujet que si l'on inverse l'ordre des opérations (acétalisation de $CCl_3-CHCl-CHCl-CHO$ puis déshydrohalogénation par action d'une quantité équimoléculaire de potasse alcoolique), on n'obtient plus l'acétal α-éthylénique $CCl_3-CH=CCl-CH(OEt)_2$, mais l'acétal β-éthylénique $CCl_2=CCl-CHCl-CH(OEt)_2$ (Rdt 89 %), comme le montre la comparaison des spectres infrarouges de ces deux isomères : disparition de la bande C—H oléfinique à 3 069 cm^{-1} et déplacement de la bande forte C=C de 1642 cm^{-1} (CH=CCl) à 1595 cm^{-1} ($CCl_2=CCl$ non conjugué).

2. Déshydrohalogénation de $CCl_3-CH=CX-CH(OEt)_2$. — Elle mène, d'après les spectres infrarouges, à un mélange d'acétals acétylénique et allénique (bandes C≡C à 4,47 μ et C=C=C à 5,08 μ); dans le cas de X = Br, le dosage des halogènes minéralisés montre d'ailleurs qu'il s'élimine dans les conditions utilisées (action de la quantité théorique de potasse méthanolique à température ordinaire) 0,84 mole de HBr et 0,16 mole de HCl par mole d'acétal.

La chromatographie en phase vapeur confirme la présence de deux composés, mais ceux-ci ne sont pas séparables par distillation. Il est heureusement inutile de faire cette séparation : la formolyse du produit brut de déshydrohalogénation (non distillé) mène à l'aldéhyde trichlorotétrolique exempt de composés alléniques probablement décomposés dans ces conditions; avec des rendements de 51,5 % (X = Br) et de 21,5 % (X = Cl) par rapport à l'acétal éthylénique de départ.

3. Propriétés de l'aldéhyde trichlorotétrolique. — Liquide pratiquement incolore à la distillation mais devenant rapidement jaune pâle, fortement lacrymogène et peu stable à la température ordinaire; on peut cependant le conserver plusieurs jours à — 20° à l'état liquide ou plusieurs semaines à 0° en solution dans le pentane. Spectre infrarouge : $\nu_{C-H} = 2\,733$ et 2 874 cm^{-1}; $\nu_{C\equiv C} = 2\,216$ cm^{-1}; $\nu_{C=O} = 1675$ cm^{-1}.

a. Oxydation en acide. — Elle a pu être réalisée en milieu acétonique et à — 25° par le mélange sulfochromique (Rdt 60 %).

b. Action des magnésiens. — La réaction est normale à la condition d'opérer à très basse température (vers — 50°). L'alcool $CCl_3-C\equiv C-CHOH-CH_3$ (Rdt 47 %) est un liquide peu stable, jaunissant rapidement à la lumière. L'alcool dérivé de C_6H_5MgBr se décompose à la distillation.

c. Action de $(C_6H_5)_3P=CH-CO_2Et$. — Elle conduit avec un rendement de 73,5 % à l'ester $CCl_3-C\equiv C-CH=CH-CO_2Et$ de configuration *trans* (bandes fortes à 960 et 1304 cm^{-1}). Il fut impossible d'isoler l'acide correspondant, la saponification s'accompagnant d'une déshalogénation.

d. Action du brome. — L'addition à température ordinaire constitue un mode de préparation intéressant de l'aldéhyde $CCl_3-CBr=CBr-CHO$

(Rdt 68 %) qu'un excès de brome (en présence de lumière ultraviolette) transforme en bromure d'acide $CCl_3-CBr=CBr-COBr$, réaction analogue à celles que nous avons décrites pour les di- et trihalogénoacroléines ([3]).

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

		É (°C/mmHg).	n_D.	d_4.
$CCl_3-CHCl-CHCl-CHO$	$C_4H_3OCl_5$	55/0,4	$1,5192_{20,8}$	$1,6525_{20,8}$
$CCl_3-CHBr-CHBr-CHO$	$C_4H_3OCl_3Br_2$	78-79/0,25	$1,5711_{20,5}$	$2,1668_{20,5}$
$CCl_3-CHCl-CHCl-CH(OEt)_2$	$C_8H_{13}O_2Cl_5$	86,5-90/0,25	$1,4887_{17,0}$	$1,3844_{17,6}$
$CCl_3-CH=CCl-CHO$	$C_4H_2OCl_4$	64,5-65/2	$1,5342_{20}$	$1,5775_{20}$
$CCl_3-CH=CBr-CHO$	$C_4H_2OCl_3Br$	82-83/3	$1,5612_{22,4}$	$1,8884_{22,4}$
$CCl_3-CH=CCl-CH(OEt)_2$	$C_8H_{12}O_2Cl_4$	75-76/0,3	$1,4788_{27,6}$	$1,2897_{27,6}$
$CCl_2=CCl-CHCl-CH(OEt)_2$	$C_8H_{12}O_2Cl_4$	73,5-74/0,4	$1,4834_{20,7}$	$1,2997_{20,7}$
$CCl_3-CH=CBr-CH(OEt)_2$	$C_8H_{12}O_2Cl_3Br$	82-83/0,4	$1,4982_{21,5}$	$1,4845_{21,5}$
$CCl_3-CH=CBr-CO_2H$	$C_4H_2O_2Cl_3Br$	F (hexane) : 114°		
$CCl_3-CH=CBr-CO_2Et$	$C_6H_6O_2Cl_3Br$	79-80/0,6	$1,5229_{20,4}$	$1,6820_{20,4}$
$CCl_3-CBr=CBr-CHO$	$C_4HOCl_3Br_2$	83-85/0,2	$1,6088_{20,1}$	$2,2401_{20,1}$
$CCl_3-CBr=CBr-COBr$	$C_4OCl_3Br_3$	91-92/0,30	$1,6150_{21,5}$	$2,4228_{21,5}$
$CCl_3-CBr=CBr-CO-NH-C_6H_5$	$C_{10}H_6OCl_3Br_2N$	F (éther + éther de pétrole) : 168°		
$CCl_3-C\equiv C-CHO$	C_4HOCl_3	52-53/10	$1,5063_{24,1}$	$1,4473_{24,1}$
$CCl_3-C\equiv C-CO_2H$	$C_4HO_2Cl_3$	F (hexane) : 111°		
$CCl_3-C\equiv C-CHOH-CH_3$	$C_5H_5OCl_3$	57/0,4	$1,5051_{22}$	$1,3632_{22}$
$CCl_3-C\equiv C-CH=CH-CO_2Et$	$C_8H_7O_2Cl_3$	78-79,5/0,4	$1,5263_{21,6}$	$1,2990_{21,6}$

(*) Séance du 26 février 1968.

([1]) A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4085; 262, série C, 1966, p. 574; 264, série C, 1967, p. 1200.

([2]) A. Gorgues, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1130.

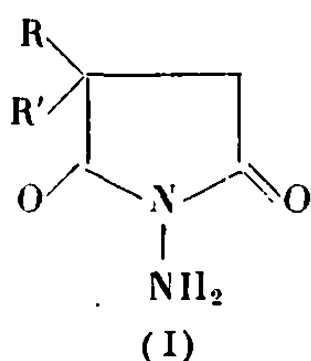
([3]) E. et M. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1800.

*(Laboratoire de Chimie organique C,
Faculté des Sciences de Rennes,
avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

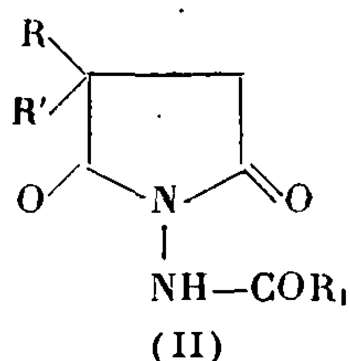
CHIMIE ORGANIQUE. — *Études conformationnelles de N-(diacylamino)-succinimides substitués par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. André Foucaud et René Roudaut, présentée par M. Henri Normant.

Les N-(diacylamino)-succinimides existent sous deux conformations privilégiées; la réorientation autour de la liaison N—N est assez lente pour que le phénomène soit observable par R.M.N. L'énergie libre d'activation nécessaire pour cette réorientation est estimée à 20 et 23 kcal/mole^{-1} dans deux cas. Les spectres d'absorption infrarouge peuvent s'interpréter en faisant appel à des interactions, à travers l'espace, entre les carbonyles du cycle et l'orbitale *p* de l'atome d'azote situé à l'extérieur du cycle imide.

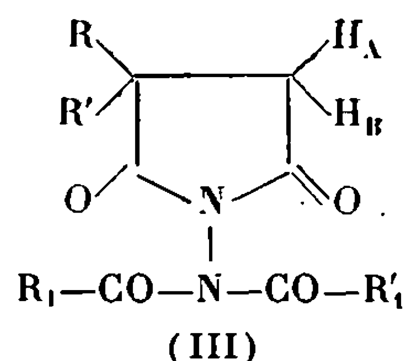
Il a été montré que les N, N'-diacylhydrazines sont le siège d'un processus cinétique (rotation restreinte) qui a pu être étudié par résonance magnétique nucléaire ([1]). Récemment, certains N-(diacylamino)-succinimides symétriques ont été examinés ([2]), et il apparaît que la rotation autour de la liaison azote-azote peut être lente, quoiqu'une rotation restreinte autour de la liaison azote-carbonyle reste possible. En vue de préciser ce phénomène et d'estimer les barrières de rotation, nous avons préparé, à partir d'anhydrides succiniques α, α-disubstitués, les N-aminosuccinimides (I) qui sont ensuite acylés par un anhydride ou un chlorure d'acide en N-(acylamino)-succinimides (II) puis en N-(diacylamino)-succinimides (III).



(I)



(II)



(III)

Les spectres de R. M. N. des N-(diacylamino)-succinimides (tableau I) à la température ambiante, s'interprètent en admettant l'existence de deux conformations (A) et (B), lorsque R et R_1 diffèrent respectivement de R' et R'_1. Il est probable que ces conformations ne proviennent pas de deux positions du groupement R_1 par rapport à la liaison azote-carbonyle mais d'une rotation restreinte autour de la liaison N—N. En effet, si $R_1 = R'_1 = CH_3$ et $R = R'$, le signal $CO-CH_3$ et celui du méthylène du cycle imidyle sont des singulets. Par contre, si R diffère de R', les groupes acétyles donnent deux signaux. Si, R étant identique à R', R_1 et R'_1 sont différents, les groupes R et R' ne sont pas magnétiquement équivalents. Les signaux du groupe éthyle du composé (III *h*) correspondant à chacune des conformations sont bien séparés (solvant $CDCl_3$) : $\delta(CH_3) = 0{,}44$, $\delta(CH_2) = 1{,}70$ avec une conformation (environ 66 %) et $\delta(CH_3) = 0{,}91$, $\delta(CH_2) = 2{,}21$ avec l'autre.

TABLEAU I.

Spectres de R.M.N. (solvant $CDCl_3$*) et infrarouge (solvant* CCl_4*)*

Composés...	(III*a*).	(III*b*).	(III*c*).	(III*d*).	(III*e*).	(III*f*).	(III*g*).	(III*h*).
R..........	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5
R'..........	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	H	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	C_2H_5
R_1..........	CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5
R'_1..........	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
$\delta(CO—C\underline{H})_3$..	2,19	–	2,66	2,24 2,42	2,38 2,35	2,27	–	2,53 2,64
$\delta(H_A)$.......	3,59	3,46	3,43	3,01	2,96	2,55	2,58	2,92 (***)
$\delta(H_B)$.......	3,59	3,46	3,43	3,25	3,26	2,55	2,58	–
JH_AH_B(Hz) .	–	–	–	18	19	–	–	18,5
$\delta(R')$........	–	–	–	1,80	4,19	(*)	2,95 (**)	
$\nu_{C=O}$ (f)..	1804	1802	1802	1804	1799	1801	1800	1799
(cycle) (F).	1747	1746	1748	1746	1746	1744	1742	1743

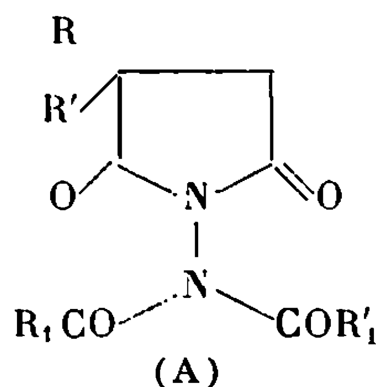
δ en 10^{-6} (tétraméthylsilane, δ = 0); ν en cm^{-1}; *f*, faible; F, forte.

(*) Deux quadruplets $\delta(H_1)$ = 3,22; $\delta(H_2)$ = 2,80 (J = 13,5 Hz); $\delta(H'_1)$ = 2,68, $\delta(H'_2)$ = 2,54 (J = 14 Hz).

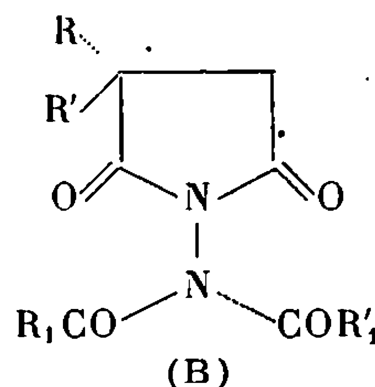
(**) Quadruplet, $\delta(H_1)$ = 2,83; $\delta(H_2)$ = 3,08; J = 14 Hz.

(***) Centre de deux quadruplets superposés.

Mais le déplacement chimique moyen des deux protons du méthylène du cycle est pratiquement le même d'une conformation à l'autre. La constante de couplage entre protons géminés est de 18 à 19 Hz pour le méthylène du cycle et 13 à 14 Hz pour les méthylènes benzyliques ([3]). Cette remarque a permis l'identification des signaux.

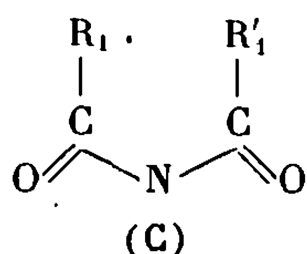


(A)

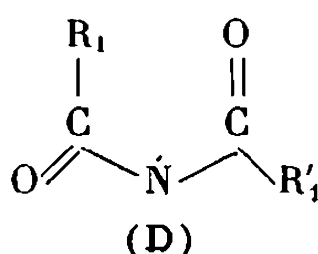


(B)

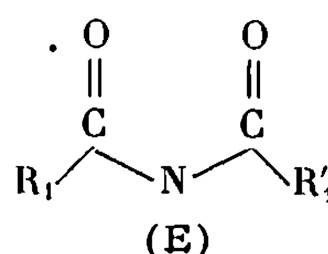
La conformation (C) du groupement diacylamino, trop encombrée, étant peu probable, les résultats précédents montrent que deux solutions restent possibles : soit une conformation unique (E), soit un mélange des conformations (D) et (E) avec rapide interconversion.



(C)



(D)



(E)

Les spectres de R. M. N. de certains de ces composés présentent des modifications en fonction de la température. Avec l'imide (III *d*), les deux signaux des groupes $COCH_3$, distant de 8,5 Hz à la température ambiante

(solvant : nitrobenzène), coalescent à 160°C. Avec (III *f*), les méthylènes benzyliques donnent un quadruplet bien résolu et un singulet (séparation 27,5 Hz à la température ambiante); à partir de 127°, un seul quadruplet est observé. Les enthalpies libres d'activation calculées à partir de ces données, sont de l'ordre de 23 kcal/mole^{-1} pour (III *d*), à 433°K et 20 kcal/mole^{-1} pour (III *f*) à 400°K.

Les conformations (A) et (B) minimisent les interactions entre les deux orbitales *p* des deux atomes d'azote, mais favorisent une interaction entre l'orbitale *p* de l'un des atomes d'azote et les atomes d'oxygène des groupements carbonyles liés à l'autre atome d'azote. Cela pourrait expliquer les fréquences particulièrement élevées (1747 cm^{-1} F, 1800 cm^{-1} f) des bandes d'absorption infrarouge des carbonyles du cycle, par rapport aux valeurs correspondant aux autres succinimides ([4]). L'attribution de ces bandes d'absorption aux carbonyles du cycle est faite par analogie avec les bandes carbonyle des N, N'-bisuccinimidyles ([5]) (1750 et 1790 cm^{-1}).

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) G. J. Bishop, B. J. Price et I. O. Sutherland, *Chem. Com.*, 1967, p. 672.

(2) B. H. Korsch et N. V. Riggs, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 5897.

(3) G. Morel et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1193.

(4) C. Fayat et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4018.

(5) R. Roudaut, *Thèse* de 3e *cycle*, Rennes, 1968.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° B 31, *Rennes, Ille-et-Vilaine.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réarrangement de phases succédant à la décomposition spinodale d'un verre du système* B_2O_3-PbO-Al_2O_3. Note (*) de MM. **Francis Naudin** et **Jerzy Zarzycki**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La diffraction des rayons X aux faibles angles et la microscopie électronique appliquées à l'étude de la séparation des phases du verre de composition pondérale 76 % B_2O_3, 19 % PbO, 5 % Al_2O_3 montrent que le stade initial de décomposition spinodale est suivi d'un stade de mûrissement contrôlé par la diffusion, l'énergie d'activation du processus étant égale à 73 kcal.mole^{-1}.

L'étude des stades initiaux de la séparation des phases d'un verre 76 % B_2O_3, 19 % PbO, 5 % Al_2O_3 (en poids) au moyen de la diffraction des rayons X aux faibles angles a permis de constater [1] que le mode de décomposition est du type spinodal et conforme à la théorie proposée par J. W. Cahn [2]. On a montré également qu'il est possible de déduire

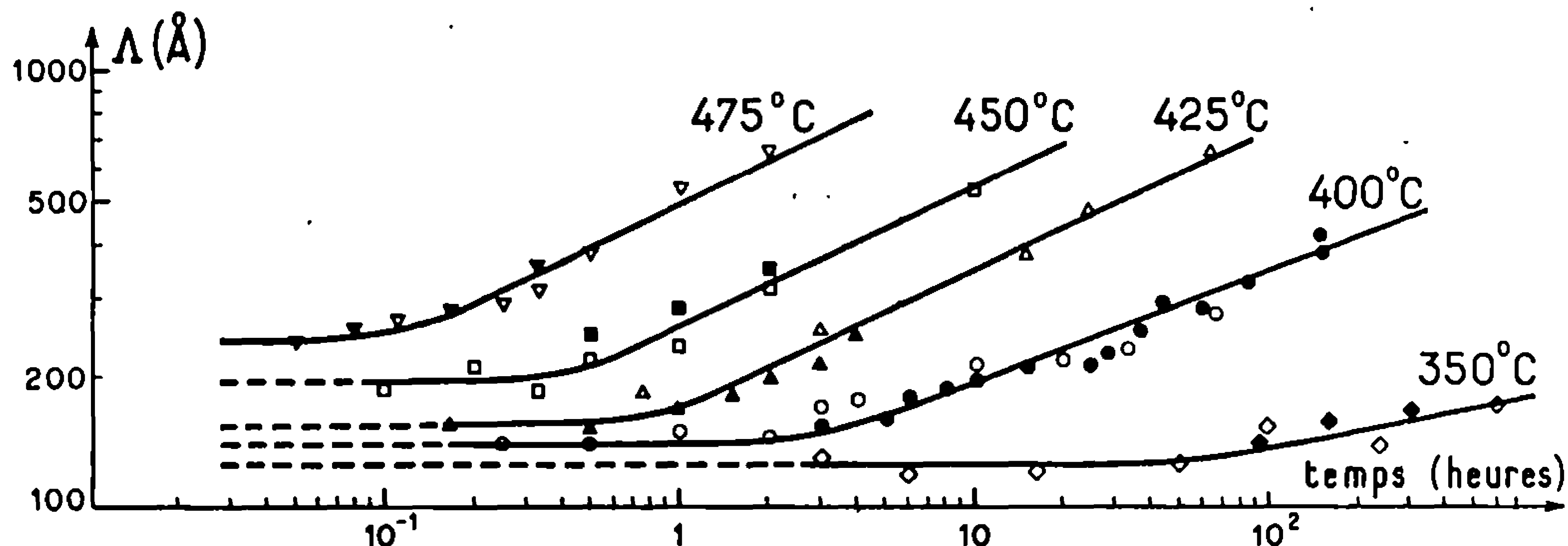


Fig. 1. — Variation de la longueur d'onde Λ de la fluctuation de composition prédominant dans le système en fonction de la durée *t* du traitement thermique isotherme.

Signes pleins : Valeurs correspondant au maximum d'intensité des spectres de diffraction des rayons X aux faibles angles.

Signes évidés : Valeurs correspondant au maximum d'intensité de la transformée optique obtenue à partir de micrographies électroniques.

la longueur d'onde d'une décomposition spinodale à partir d'une micrographie électronique en utilisant les propriétés des transformées optiques en lumière visible [3].

Dans le travail qui suit, les deux méthodes précédentes ont été appliquées à l'étude de la cinétique du réarrangement des phases succédant à la décomposition spinodale. Les échantillons de verre utilisés sont trempés à partir de 1150°C pour les amener à la température ambiante dans un

état homogène métastable, ils sont ensuite soumis à des traitements isothermes entre 350 et 475°C. La forme de l'échantillon est imposée par la technique d'observation : dans le cas de la diffraction des rayons X aux faibles angles on trempe le verre sous forme de plaquettes par laminage; pour l'observation au microscope électronique (en transmission directe) on emploie des pellicules minces obtenues à partir de bulles soufflées; étant donné la fragilité de ces dernières il faut recourir à plusieurs échantillons pour suivre les effets d'un même traitement thermique.

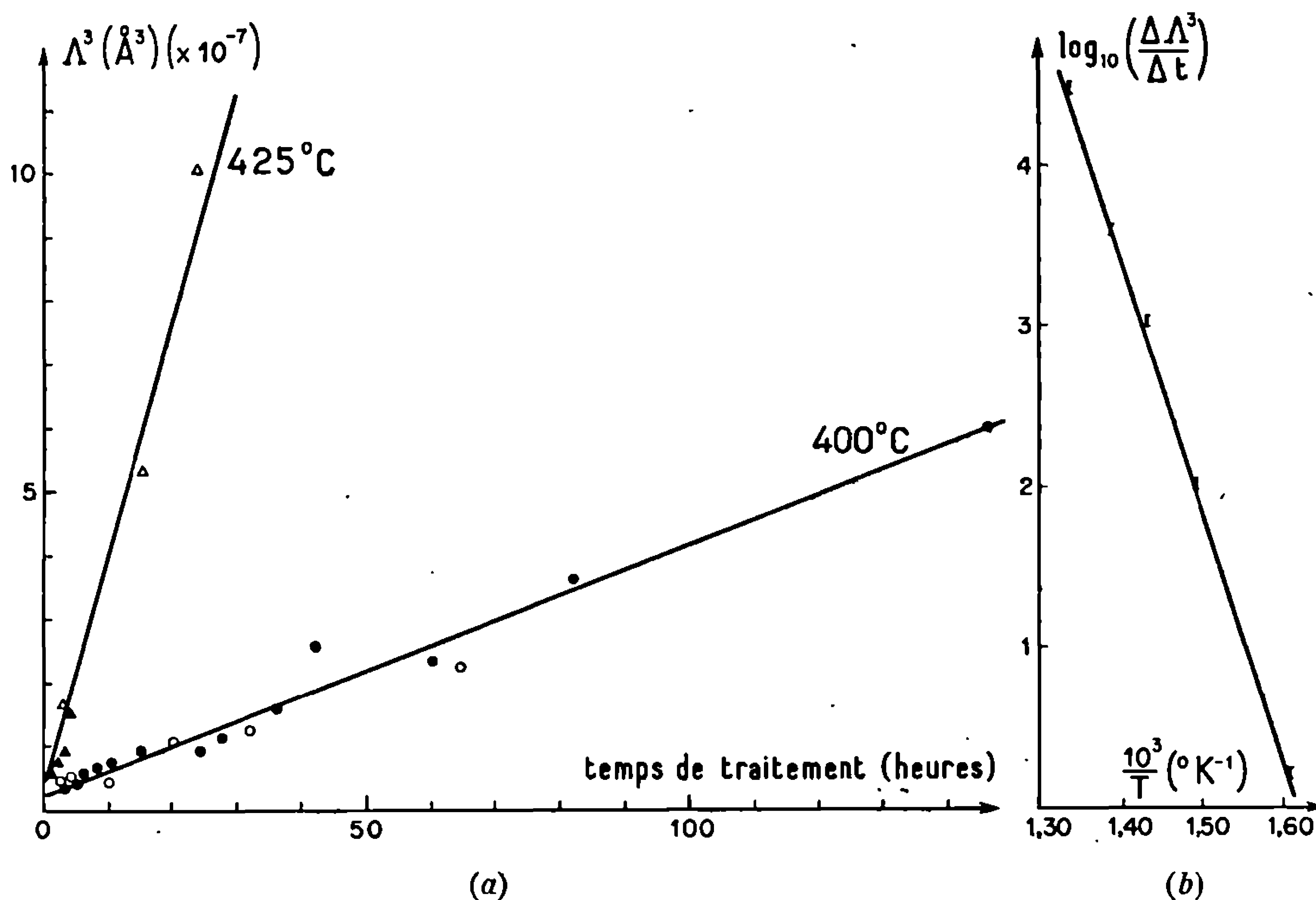


Fig. 2.

(*a*) Variation de Λ^3 en fonction de la durée *t* du traitement thermique.

Signes pleins : Valeurs obtenues à partir de la diffusion des rayons X aux faibles angles.

Signes évidés : Valeurs obtenues à partir des transformées optiques des micrographies électroniques.

(*b*) Détermination de l'énergie d'activation de la constante de vitesse du phénomène de mûrissement.

On a représenté sur la figure 1 les variations de la longueur d'onde Λ de la fluctuation de composition prédominant dans le système en fonction de la durée du traitement thermique isotherme. Λ correspond soit au maximum d'intensité du spectre de diffraction des rayons X aux faibles angles ou bien est déduit de la position du maximum d'intensité de la transformée optique dans le cas des micrographies électroniques. Après une première période pendant laquelle Λ reste constant et qui correspond aux stades initiaux déjà étudiés ([1]), Λ commence à croître, le diagramme

$\log\Lambda$-$\log t$ devenant quasi linéaire avec une pente voisine de 1/3 pour les températures de traitement thermique les plus élevées. Ceci suggère que le comportement asymptotique de Λ est de la forme

$$(a) \qquad \Lambda^3 - \Lambda_0^3 = \alpha(t - t_0),$$

où Λ_0 correspond au début t_0 de la période asymptotique et α est une constante de vitesse fonction de la température de traitement. Les variations de Λ^3 en fonction de t sont effectivement linéaires, comme le montre la figure 2 *a* relative à deux températures de traitement particulières. Cette forme de loi suggère un mécanisme de réarrangement des phases, dit « mûrissement d'Ostwald », que nous avons déjà rencontré lors de l'étude de la précipitation dans le système B_2O_3-PbO [4]. L'existence de phases fortement interconnectées autorise l'approche utilisée par Haller [5]. D'après cet auteur, dans le cas où le transfert de soluté à travers les interfaces est rapide et où c'est la diffusion qui contrôle la vitesse du réarrangement, la valeur absolue du rayon de courbure moyen r des interfaces suit une loi du type

$$(b) \qquad r^3 - r_0^3 = \beta(t - t_0),$$

r_0 étant le rayon de courbure correspondant à t_0 et β une constante de vitesse proportionnelle à la constante de diffusion. Ce mécanisme tend à diminuer l'interface totale du système en réduisant ses sinuosités. Comme Λ et r sont du même ordre de grandeur, le rapprochement entre les relations (*a*) et (*b*) permet de conclure que le grossissement de la structure est régi par la diffusion et que α est proportionnelle à la constante de diffusion D.

L'étude de la constante de vitesse α en fonction de la température (*fig.* 2 *b*) montre que α et par suite D suivent la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 73 kcal.mole^{-1}. La valeur de cette énergie étant identique à celle trouvée dans le processus spinodal [1] ce résultat indique que dans les deux cas, ce sont les mêmes entités qui interviennent dans la diffusion.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. Zarzycki et F. Naudin, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 1456.
(2) J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 93.
(3) J. Zarzycki et F. Naudin, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 145.
(4) J. Zarzycki et F. Naudin, *Phys. Chem. Glasses*, 8, 1967, p. 11.
(5) W. Haller, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 686.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,*
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les enthalpies et produits de décomposition thermique des alcanoates de cobalt anhydres en atmosphère inerte.* Note (*) de MM. **Guy Perinet** et **Le Van My**, présentée par M. Georges Chaudron.

La thermolyse sous argon des cinq premiers termes de la série des alcanoates de cobalt conduit à CoO en passant par des composés intermédiaires peu stables, puis au métal sous ces deux formes cristallographiques. Les enthalpies de décomposition augmentent avec la longueur du radical organique.

Les alcanoates de cobalt étudiés comprennent les cinq premiers termes de la série, du méthanoate (formiate) au pentanoate (valérate). Nous les avons préparés en faisant réagir l'alcanoïque pur sur l'hydroxyde de cobalt fraîchement obtenu. La méthode préconisée par Dupuy et Moreau (1) a été également employée. Les sels bruts ainsi obtenus sont, suivant les cas, purifiés par recristallisations répétées dans l'eau, dans l'alcool ou dans un mélange à parties égales d'eau et d'alcanoïque. Le butanoate et le pentanoate de cobalt sont des sels anhydres. Les sels anhydres des autres termes sont obtenus à partir des composés hydratés par une déshydratation lente sous vide, à l'intérieur d'un calorimètre, suivie de contrôles radiocristallographiques et spectroscopiques.

La thermolyse de ces alcanoates a été réalisée à l'aide d'une thermobalance Chevenard et d'un microcalorimètre type Calvet (A. T. D.). Nous avons utilisé pour tous les essais la même vitesse de chauffe de 5°C/h. L'échantillon est réparti en couches minces (2) à l'intérieur d'une longue cellule cylindrique en silice fondue à fond plat.

La thermoanalyse différentielle est effectuée dans ces cellules hermétiquement fermées, en atmosphère d'argon très pur, avec une pression initiale de ce gaz égale à 760 mm de mercure. Nous avons, d'autre part, suivi directement l'évolution thermique des produits solides de la décomposition à l'aide d'un nouveau thermoanalyseur mis au point par l'un de nous (3).

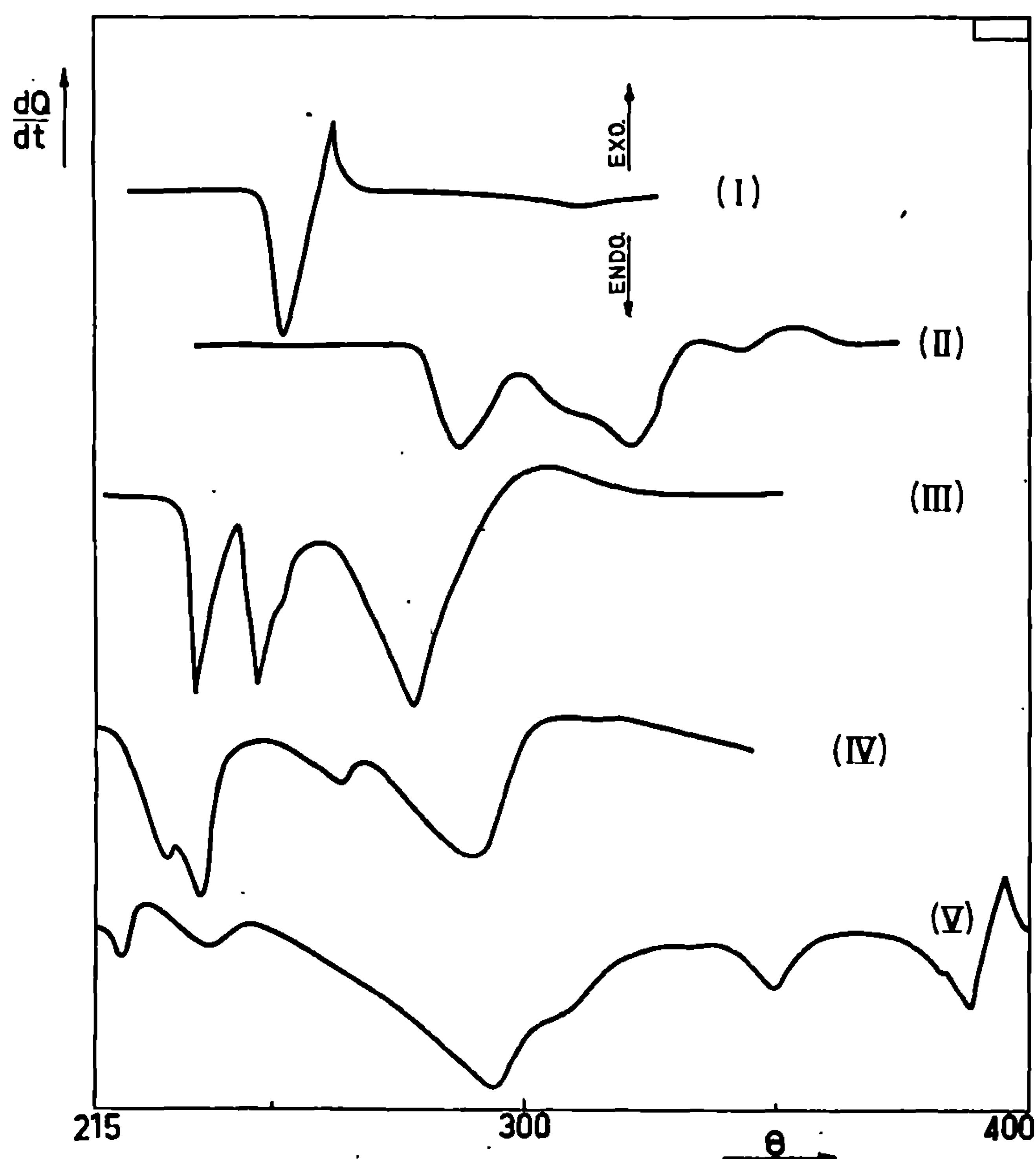
Les enthalpies de décomposition ont été déterminées par calorimétrie directe; les résultats sont entâchés d'une erreur de l'ordre de 12 %.

Le tableau I où sont rassemblés les résultats expérimentaux montre certaines corrélations entre ces derniers et la longueur du radical organique des alcanoates. Quelques remarques générales peuvent ainsi être formulées :

a. Les enthalpies de décomposition augmentent avec la longueur du radical organique, avec une régularité approximative déjà signalée dans les thermolyses des alcanoates de nickel et de cuivre (4). Exception faite pour les méthanoates, ces valeurs constamment voisines de celles des alcanoates de nickel, incitent à croire que la thermolyse en milieu inerte

de ces composés respectifs conduisent aux mêmes produits, voire possède le même mécanisme.

b. Les températures de début de décomposition décroissent régulièrement du méthanoate au pentanoate, à l'exception de l'éthanoate. En milieu inerte, la décomposition a lieu à des températures nettement



plus élevées qu'en présence d'air ou d'oxygène (parfois plus d'une cinquantaine de degrés Celsius). Ceci rejoint les observations de Dorémieux et Boullé ([5]) sur la thermolyse du formiate de cobalt.

c. Les thermogrammes de la figure (de I : formiate à V : valérate) témoignent de la complexité croissante du mécanisme de décomposition avec la longueur du radical organique. On y observe un pic exothermique correspondant à la réduction de l'oxyde cobalteux CoO en cobalt métallique. Ce pic, très net dans le cas du méthanoate et du pentanoate, l'est beaucoup moins dans les autres cas. L'examen direct au thermoanalyseur et l'analyse radiocristallographique des produits intermédiaires de l'analyse thermique différentielle montrent que la thermolyse s'accompagne de la formation de composés intermédiaires thermiquement peu stables qui ne sont pas signalés dans la littérature, et d'oxyde cobalteux ([6]); ce dernier

TABLEAU I.

Thermolyse des alcanoates de cobalt en milieu inerte.

Alcanoates de cobalt $Co(C_nH_{2n-1}O_2)_2$.	Température de début de décomposition θ_d (°C).	Enthalpies de décomposition à θ_d (kcal.mole⁻¹).	Produits résiduels de la thermolyse, à 420°C. Co(*h*) : cobalt hexagonal; Co(*c*) : cobalt cubique.
Méthanoate, *n* = 1.....	248 + 7	19,5 + 2,1	CoO + Co (*h*) + Co (*c*)
Éthanoate, *n* = 2.....	280 + 5	21,6 + 2,6	Co (*h*) + CoO (moyen) + trace Co (*c*)
Propanoate, *n* = 3.....	230 + 5	27,8 + 3,3	CoO + trace de Co (*h*)
Butanoate, *n* = 4.....	216 + 4	34,5 + 4,0	Co (*h*) + CoO (moyen) + trace Co (*c*)
Pentanoate, *n* = 5.....	206 + 2	41,0 + 5,0	Co (*h*) + Co (*c*) + CoO (faible)

est ensuite réduit par les gaz de décomposition en cobalt métallique qui apparaît sous ses deux formes cristallographiques, cubique et hexagonal. A mesure que la température croît, la forme cubique apparaît au détriment de la forme hexagonale. Toutefois, la très faible thermicité de cette transformation [7] ne nous a pas permis de mettre en évidence le phénomène sur les thermogrammes. Dans la thermolyse du formiate de cobalt, qui constitue le cas le plus simple, l'analyse des produits solides et gazeux [7] permet de penser que sa décomposition se fait vraisemblablement en deux étapes principales :



(1) $$Co(HCOO)_2 = CoO + CO_2 + CO + H_2,$$



(2) $$CO + CoO = Co + CO_2.$$

Sur le thermogramme I, les deux pics endo- et exothermique correspondent respectivement aux réactions (1) et (2). Les thermicités mises en jeu concordent d'ailleurs d'une manière satisfaisante avec les calculs thermodynamiques :

$$\text{Endothermicité} = -30{,}0; \quad \text{Exothermicité} = +10{,}5.$$

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) P. DUPUY et C. MOREAU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2242 et 243, 1956, p. 1635.
(2) LE VAN M., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 366.
(3) G. PERINET, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 89, 1966, p. 325.
(4) LE VAN M. et G. PERINET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3109.
(5) J. L. DORÉMIEUX et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3184.
(6) LE VAN M. et G. PERINET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 201.
(7) R. MULLER, H. KUMPFMILLER, E. PINTER et VON SEEBACH, *Monatsh. Chem.*, 63, 1933, p. 817.
(8) V. P. KORNIENKO, *Ukrain Khim. Zhur.*, 18, 1952, p. 579 et *Uchenye Zapiski Khar'kov Univ.*, Trudy Nauch-Issleddovadel. Inst. Khim., 47, n° 10.123, 1953.

(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9ᵉ, *Bouches-du-Rhône*
et *Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie,*
26, *rue du* 141ᵉ *R. I. A., Marseille,* 3ᵉ, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de l'acide thioacétique, du méthyl-*N *thionpropionamide et de leurs dimères.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso** et **Claude Pigenet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide thioacétique, le méthyl-N acétamide et le méthyl-N thionpropionamide ont pour moments respectifs (*c*, *t*, *s*, *b*, *d*, *n* : cyclohexane, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, benzène, dioxanne et triéthylamine) : $\mu(c, t, s, b, d) = 1{,}92$, 1,96, 1,81, 1,85 et 2,10 D; $\mu(b, d) = 3{,}85$ et 3,97 D; $(b, d, n) = 4{,}44$, 4,91 [7] et 5,72 D. L'acide thioacétique possède la conformation *s-cis*. Les constantes de dimérisation de l'acide thioacétique et du méthyl-N thionpropionamide sont, respectivement, très inférieures à celles de l'acide acétique et du méthyl-N acétamide.

Pour une solution idéalement associée la polarisation d'excès d'un soluté associé (dans un solvant inactif), $P_2(\mathbf{f}_2) - P_{2\infty}$, est due à la formation progressive, quand la fraction molaire croît, d'édifices multimères, surtout dimères si $\mathbf{f}_2$ est faible et tend vers zéro. Si K, μ_2 et μ_3 désignent la constante de dimérisation (en unités mf^{-1}) du soluté, les moments du monomère et du dimère, on peut écrire [1] :

$$K_0 = \lim_{\mathbf{f}_2 \to 0} K(\mathbf{f}_2) = \frac{9kT}{4\pi N}\left(\frac{\partial P_2^*}{\partial \mathbf{f}_2}\right)_0 \cdot \frac{1}{\mu_3^2 - 2\mu_2^2} = \frac{9kT}{4\pi N} B_0 \frac{1}{\mu_3^2 - 2\mu_2^2},$$

où P_2^* est la polarisation totale apparente du soluté calculée en lui conférant une masse moléculaire, M_2, égale à celle du monomère;

$$K_0 = \left(\frac{\partial \mu_2^{*2}}{\partial \mathbf{f}_2}\right)_0 \cdot \frac{1}{(\rho^2 - 2)\,\mu_2^2} = \frac{F_0}{\rho^2 - 2},$$

si la polarisation optique du complexe, supposée égale à sa réfraction moléculaire R_D, est additive : $R_3 = 2R_2$. Par suite : $\mu_3 >$ ou $< \mu_2\sqrt{2}$, selon que F_0 est positif ou négatif. B_0 est calculable à partir des quantités α_0, α' et β définies par les relations ($\mathbf{w}_2$, concentration massique) : $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha\mathbf{w}_2$, $\alpha = \alpha_0 + \alpha'\mathbf{w}_2$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \beta\mathbf{w}_2$ [1]. Les valeurs de μ_2 et F_0 se rapportant à divers acides, dont trois étudiés par nous-mêmes, sont inscrites dans le tableau I.

1. La conformation, *s-cis* ou *s-trans*, de l'acide thioacétique n'a pas été déterminée [9]. L'examen de son moment indique qu'il possède la forme *s-cis* et un moment mésomère de 1 D [10]. Le méthyl-N thionpropionamide a la conformation *s-trans* [11].

2. Si l'on accepte l'hypothèse raisonnable ρ^2 pratiquement indépendant du solvant on voit que, pour l'acide thioacétique : $K(s) > K(c) > K(t)$ et $K(b) \sim 0$. Pour l'acide acétique on observe $K(s) = 4\,350$, $K(t) = 3\,215$ et $K(b) = 875\ \mathrm{mf}^{-1}$ [12]. La diminution de la constante, constatée dans

ce dernier solvant, est due à une association du soluté avec le benzène, légèrement basique ([13]). L'association avec le dioxanne étant plus forte qu'avec le benzène, la réduction de la constante doit s'en trouver accentuée.

Pour l'acide acétique le signe de $F_0(b)$ indique que son dimère a un moment inférieur à $\mu_2\sqrt{2}$, et plus précisément de 1,39 D ([3]). Par contre le dimère de l'acide thioacétique doit avoir un moment supérieur à $\mu_2\sqrt{2}$. Pour cet acide les valeurs de F_0 étant *très* faibles (et ρ^2 certainement assez différent de 2) il ne fait guère de doute qu'il soit beaucoup moins associé, dans un solvant donné, que l'acide acétique ([14]). L'acide thioacétique est pourtant plus fort que l'acide acétique [$pK_a = 3{,}41$ ([15]) contre 4,77], mais la liaison S—H a un caractère ionique moins prononcé que la liaison O—H ([8]).

TABLEAU I.

Acide.	Solvant.	α (w_2).	β.	μ (debye) ([a]).	F_0.
MeCO₂H	*b*	3,32 — 4 960 w_2	—0,138	1,46 à 30° ([3])	—1013
	s	—	—	(0,7) à 30° ([4])	—
	d	4,54 — 11 w_2	—0,028	1,68	— 2,3
MeCOSH	*c*	4,10 + 10 w_2	—0,327	1,92	1,0
	t	9,60 + 21 w_2	+0,335	1,96	0,2
	s	7,24 + 23 w_2	+0,170	1,81	0,7
	b	6,03 + 8 w_2	—0,178	1,85	0,0
	d	7,90 + 0 w_2	—0,058	2,10	— 1,8
MeCONHMe	*t*	—	—	3,55 ([4])	—
	b	21,8 + 1 100 w_2	—0,116	3,85 ([b])	42,2
	d	26,8 + 360 w_2	0,060	3,97 ([c])	5,9
EtCSNHMe	*b*	21,0 + 180 w_2	—0,183	4,44 ([7])	4,3
	d	29,4 + 140 w_2	—0,107	4,91 ([7])	— 2,7
	n ([d])	30,5 + 40 w_2	—0,421	5,72	— 6,0

([a]) A 25° et pour $P_E + P_A = R_D$. En phase liquide R(MeCOSH) = 19,52 cm³, R(MeCONHMe) = 19,80 cm³, R(EtCSNHMe) = 32,98 cm³ ([2]).

([b]) Meighan et Cole ([6]) indiquent $\alpha = 21{,}67 + 1014\,w$, $\beta = -0{,}097$, $\mu = 3{,}82$ D.

([c]) Litt. : $\mu = 4{,}12$ et 4,40 D ([4]).

([d]) $\mu(n) = 0{,}74$ D, en phase liquide ([8]).

3. Si l'on admet que, pour le méthyl-N acétamide et le méthyl-N thionpropionamide (qui ont des F_0 de même signe), ρ^2 a sensiblement la même valeur, on voit que, dans le benzène, la constante de dimérisation du thionamide doit être le dixième de celle, 69 ± 3 mf^{-1} ([16]), du méthyl-N acétamide.

Le signe de F_0 pour le méthyl-N acétamide et le méthyl-N propionamide en solution benzénique indique que leurs dimères ont une structure ouverte où les deux molécules ne sont unies que par une seule liaison hydrogène, ce qui était prévisible le méthyl-N acétamide et le méthyl-N thionacétamide possédant une conformation *s-trans* [([17]), ([11])].

4. En solution dioxannique on peut penser qu'il existe une compétition entre l'autoassociation donnant des dimères de grand moment et l'hétéroassociation du soluté avec le solvant conduisant à des édifices astatiques de moment faible. Le signe de F_0 observé pour le méthyl-N acétamide dans le dioxanne montre que le premier de ces phénomènes l'emporte, tandis que pour son homologue thionique ce serait le second qui prédomine, aussi bien en solution dioxannique qu'en solution dans la triéthylamine.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) Mme J. Barassin et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 863.
(2) *Cf.* P. Reynaud et J.-P. Samama, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3623.
(3) Calculé par A. D. Buckingham et R. E. Raab, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 377, à partir des données de H. A. Pohl, M. E. Hobbs et P. M. Gross, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 408.
(4) *Voir* A. L. Mc Clellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(5) *Cf.* C. J. Wilson et H. H. Wenzke, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 546.
(6) R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.
(7) H. Lumbroso, C. Pigenet et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 732.
(8) H. Lumbroso et D. M. Bertin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 532.
(9) *Voir* W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 560.
(10) *Cf.* H. Lumbroso et P. W. Schuijl, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 925.
(11) I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1456; J. Sandström et B. Uppström, *Acta Chem. scand.*, 21, 1967, p. 2254.
(12) G. Allen et E. F. Caldin, *Quarterly Revs. Chem. Soc.*, 7, 1953, p. 255.
(13) *Cf.* M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 283.
(14) *Voir* I. M. Ginzburg et L. A. Loginova, 8e *Congr. europ. Spectroscopic*, Copenhague, Danemark, 1965, p. 338.
(15) J. Juillard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3069.
(16) M. Davies et D. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 767.
(17) L. A. Laplanche et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 337.

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de l'attaque d'une poudre par un liquide lors d'une réaction « solide* A (*insoluble*) + *liquide* → *solide* B (*insoluble*) + *gaz* ». Note (*) de MM. **Jorge Alberto Bonilla Melendez** et **Pierre Dugleux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsque la diffusion du liquide dans le produit formé constitue l'étape limitante d'une telle réaction, il est possible de déterminer les constantes de l'équation cinétique qui la caractérise en faisant intervenir deux schémas réactionnels. Le premier correspond à la période initiale pendant laquelle la quantité de B formée est encore très petite et le second au processus de diffusion. Les calculs sont faits par approximations successives à partir des valeurs expérimentales.

L'attaque par un liquide d'un solide finement divisé est souvent limitée par un processus diffusionnel, qui s'établit lorsque la couche de produit B entourant le solide A est suffisamment épaisse. Dans ces conditions les valeurs expérimentales de la vitesse de réaction, déduites par exemple de l'enregistrement en fonction du temps du volume de gaz dégagé, ne permettent pas de déterminer toutes les constantes que fait intervenir la loi cinétique établie à partir de considérations théoriques; le but de cette Note est de proposer une méthode de calcul. Elle trouve, ainsi que les hypothèses formulées, une justification dans les résultats obtenus en l'appliquant à l'étude (actuellement en cours) de la réaction du fer pyrophorique sur l'eau.

Parmi les différentes possibilités d'amorçage de la réaction [1] nous choisirons le cas simple d'une germination s'effectuant en de très nombreux points de la surface, suivie ensuite d'une croissance uniforme dans toutes les directions [2]. Après recouvrement du grain, l'interface réactionnel devient rapidement homothétique de la surface initiale [2] que nous assimilerons à celle d'une sphère de rayon r_0. Soient : k la vitesse linéaire d'avancement de cet interface (supposée radiale et constante dans le temps) et r le rayon de l'interface réactionnel au temps t; en admettant que le diamètre du grain varie peu, on obtient

$$(1) \qquad r_0 - r = kt,$$

r_0 et r sont liés à la pression P du gaz dégagé au temps t lorsque la mesure de celle-ci s'effectue à volume constant V. Une variation dP correspondant à la transformation d'une quantité de A égale, pour un grain, à $dm = d[(4/3)\pi\rho_A r^3]$; on aura globalement $dP = -K_1 dm$. ρ_A étant la masse volumique de A et K_1 une constante dépendant en particulier de V, de la température T et du nombre de grains c'est-à-dire de la masse de solide A.

En intégrant cette expression entre les valeurs $r = r$ et $r = 0$, nous obtenons

$$\text{(II)} \qquad P_F - P = K_1 \rho_A \frac{4\pi}{3} r^3,$$

l'indice F désignant la valeur atteinte par un paramètre, ici P, lorsque la totalité du solide A a réagi. Introduisons dans (I) les valeurs de r et r_0 qui découlent de (II) :

$$\text{(III)} \qquad (P_F - P)^{\frac{1}{3}} = P_F^{\frac{1}{3}} - \frac{k}{K_2} t \qquad \text{où} \quad K_2 = \left(\frac{3}{4\pi K_1 \rho_A}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Après avoir ainsi caractérisé l'allure du phénomène initial, étudions maintenant le processus qui lui fait suite lorsqu'une quantité suffisante de B est formée. Au temps t, soient : R le rayon du grain, c et $c_0 = 1$ les concentrations du liquide à l'interface réactionnel et à la périphérie du grain; le liquide atteint l'interface réactionnel après avoir diffusé à travers une couche d'épaisseur $R - r$ (*fig. a*). Supposons que le gradient de concentration soit une fonction linéaire [7] de cette épaisseur : $dc/dr = (1 - c)/(R - r)$ et qu'un état stationnaire s'établisse rapidement [5]; la concentration $c = c_s$ restant constante pour une température donnée.

La vitesse molaire V_m de diffusion du liquide dans le produit formé s'exprime suivant la loi de Fick [6] : $V_m = DA_m (dc/dr)$, D étant le coefficient effectif de diffusion, A_m la surface moyenne traversée, approximativement égale [4] à $4\pi r R$:

$$V_m = D 4\pi r R \frac{1 - c_s}{R - r}.$$

Lorsque la vitesse de réaction est déduite de $P = f(t)$ dans les conditions définies ci-dessus : $V_m = K_3 (dP/dt)$ puisque c'est le processus diffusionnel qui, par hypothèse, limite la vitesse :

$$\text{(IV)} \qquad \frac{dP}{dt} = \frac{4\pi D}{K_3} (1 - c_s) \frac{rR}{R - r}.$$

Déterminons l'expression reliant les variables r et R. Au temps t, la masse de produit B formée est égale (*fig. a*) à

$$\frac{4\pi}{3}(R^3 - r^3)\rho_B = \lambda \frac{4\pi}{3}(r_0^3 - r^3)\rho_A,$$

où ρ_B est la masse volumique du solide B (supposée inférieure à ρ_A), λ un coefficient déterminé à partir de l'équation stœchiométrique $A + \ldots \rightarrow B + \ldots$ et des masses moléculaires de A et B :

$$R^3 = \lambda \frac{\rho_A}{\rho_B} r_0^3 + \left(1 - \lambda \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) r^3.$$

Pour aboutir à une expression de $P = f(t)$ utilisable, assimilons R à la valeur moyenne des deux rayons r_0 et R_F ($R = R_F$ quand $r = 0$), c'est-à-dire

$$r_m = \frac{r_0}{2}\left[1 + \left(\lambda \frac{\rho_A}{\rho_B}\right)^{\frac{1}{3}}\right].$$

Dans ces conditions qui impliquent évidemment la non-fragmentation de B :

$$\text{(V)} \qquad \frac{dP}{dt} = \frac{4\pi D r_m}{K_3}(1 - c_s)\frac{r}{r_m - r}.$$

En y introduisant la valeur de r tirée de (II) et en intégrant, on obtient

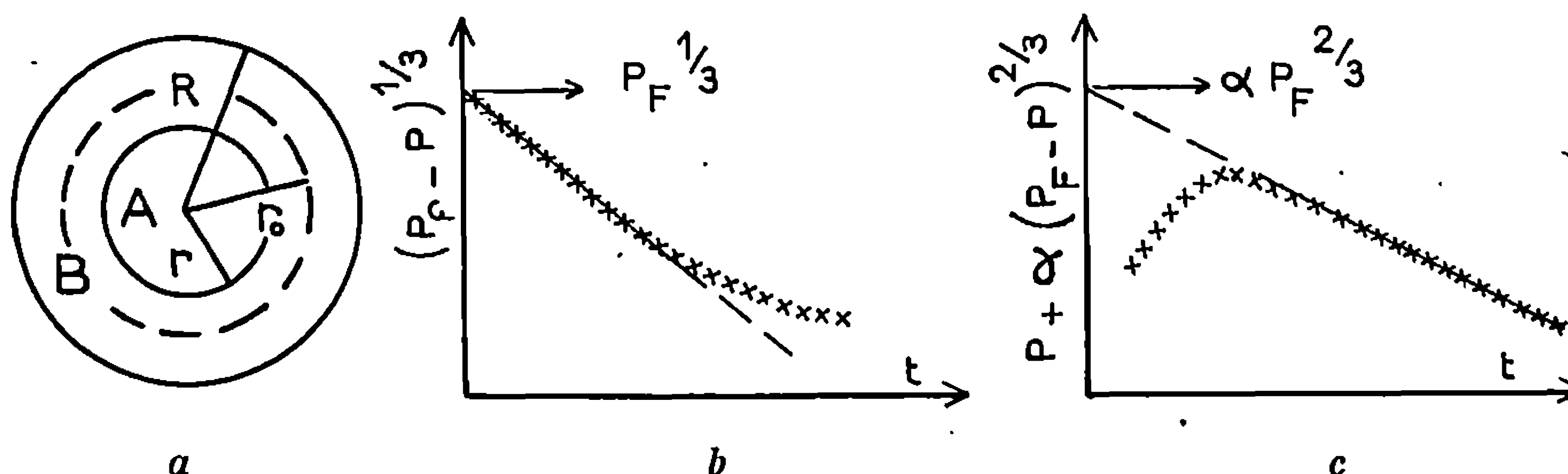
$$\text{(VI)} \qquad P + \alpha(P_F - P)^{\frac{2}{3}} = \alpha P_F^{\frac{2}{3}} - Kt, \qquad \text{où} \quad \alpha = \frac{3 r_m}{2 K_2} \quad \text{et} \quad K = \frac{4\pi r_m (1 - c_s) D}{K_3}.$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation des équations (VI) et (III) ne permet pas de déterminer convenablement les constantes K et α à partir des données expérimentales : courbe $P = f(t)$, valeur limite P_f vers laquelle elle tend, masse de A. En effet, la pression P_F, atteinte par définition lorsque A a complètement réagi, correspond à une durée souvent très longue ($P_f < P_F$). De plus il faut tenir compte de la passivité éventuelle de certains grains et de l'incertitude (importante dans le cas d'une poudre pyrophorique) concernant la masse de A. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle r_0 et r_m n'ont pas été exprimés en fonction de P_F lors de l'intégration de (V) mais remplacés par la constante α.

Seul un calcul effectué par approximations successives permet de préciser les constantes cherchées à partir des données expérimentales. La représentation (*fig. b*) de $(P_f - P)^{1/3}$ en fonction du temps [équation (III)] conduit à une nouvelle valeur de P_f déterminée par l'ordonnée à l'origine. Le calcul est recommencé jusqu'à ce que la $(n + 1)^{\text{ième}}$ détermination ne diffère de la $n^{\text{ième}}$ que de l'approximation choisie. Les valeurs de P_F et de k sont alors connues sachant que K_2, invariable pour un système donné, est calculable à partir des constantes physiques.

En utilisant ensuite l'équation (VI) il est possible de calculer, toujours par approximations successives les constantes α et K (donc le coefficient de diffusion) à partir de P_F. Pour cela il est nécessaire d'estimer *a priori* une première valeur de α. On le fait en appliquant l'équation (VI) au cas idéal d'une poudre constituée de grains parfaitement sphériques et homogènes. Pour $t = 0$, $P = 0$ et en admettant que $dP/dt \to \infty$ si $t \to 0$, l'expression de α tirée de (VI) tend vers $(3/2)\,P_F^{1/3}$. Cette première valeur permet d'en calculer une seconde déduite de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $P + \alpha(P_F - P)^{2/3}$ en fonction du temps (*fig. c*); les valeurs de P provenant de la courbe expérimentale $P = f(t)$. Comme

dans le premier cas, les approximations successives, effectuées à l'aide d'un ordinateur, sont poursuivies jusqu'à ce que la précision cherchée soit obtenue. Il est alors possible de calculer, à partir de α, r_m et r_0 si ρ_B est connu et, à partir de K, le coefficient de diffusion du liquide dans B.



a *b* *c*

Enfin, si la différence entre $\lambda\rho_A$ et ρ_B est telle que R ne peut être assimilé à sa valeur moyenne r_m pendant la plus grande partie du déroulement de la réaction, il est possible de déterminer $\alpha P_F^{2/3}$ (*fig. c*) à partir de points expérimentaux correspondant à un intervalle restreint de l'échelle des temps au cours duquel $R \neq r_m$. La totalité du phénomène est alors représentée par l'équation

$$\frac{m}{l}[1 + l(P_F - P)]^{\frac{2}{3}} - h(P_F - P)^{\frac{2}{3}} = i + jt$$

(m, l, h, i, j étant des constantes). Elle est obtenue en intégrant (V) dans laquelle r_m est remplacé par R exprimé, ainsi que r, en fonction de $P_F - P$.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) W. E. Garner, *Chemistry of the solid state*, Butterworths, Londres, 1955.
(2) G. Pannetier et P. Souchay, *Cinétique chimique*, Masson, Paris, 1964, p. 345.
(3) J. Benard, *l'oxydation des métaux*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 187.
(4) *Ibid.*, p. 232.
(5) G. Astarita, *Mass transfer with chemical reaction*, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 25.
(6) R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Transport phenomena*, Wiley, New-York, 1963, p. 503.
(7) K. Denbigh, *Chemical reactor theory*, University Press, Cambridge, 1965, p. 27.

(*Laboratoire de Chimie associé au C.N.R.S., École Nationale Supérieure des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Expression théorique en fonction de la pression de la loi de vitesse de croissance d'une couche solide protectrice sphérique en régime stationnaire mixte dans le cas d'une migration exclusivement cationique.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, transmise par M. Georges Champetier.

On retrouve à partir d'une formulation cinétique le théorème des lenteurs déjà établi dans le cas d'une formulation thermodynamique du régime stationnaire mixte de croissance d'une couche protectrice, ce qui permet d'expliciter les constantes des réactions interfaciales et de diffusion en fonction de la pression et de la température.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré qu'il était possible de retrouver à partir de la formulation cinétique de J. Besson et coll. ([2]) l'interprétation que nous avions donnée en utilisant la formulation thermodynamique de M. Billy et G. Valensi ([3]) des changements de régime de première espèce observés expérimentalement avec nos collaborateurs [([4]), ([5])].

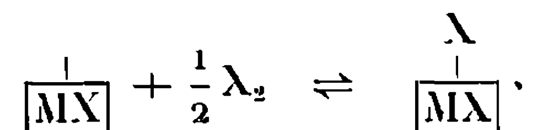
Nous nous proposons d'établir, en nous inspirant du modèle de J. Besson, l'expression de la vitesse globale de réaction et par suite celle de l'avancement en fonction du temps en régime quasi stationnaire mixte de croissance d'une couche protectrice MX sur un métal M en présence d'un gaz X_2, en supposant, à titre d'exemple, que l'échantillon métallique initial a une forme sphérique et de montrer qu'on retrouve une équation de même forme que celle de M. Billy et G. Valensi, ce qui permet d'expliciter les constantes interfaciales et de diffusion en fonction de la pression et de la température. Il convient toutefois de remarquer que la formulation de J. Besson simplifiée par rapport à la tentative faite par G. Valensi ([6]) pour traiter le problème diffusionnel complet avec la concentration, oblige à ne considérer que les cas limites où le transport de matière est de nature purement cationique ou purement anionique selon les conditions sous-structurales afin de ne pas avoir à tenir compte, comme dans la théorie de Wagner ([7]) du champ électrique. Il en résulte que si, par exemple, le métal est la seule particule diffusante, la couche ne peut s'épaissir qu'à l'interface externe solide-gaz laissant un évidement complet à la place du métal originel. Cet évidement serait au contraire nul dans le cas d'une diffusion purement anionique.

En raison de la place limitée, nous ne traiterons ici que le cas de diffusion cationique interstitielle; les raisonnements fondamentaux restant les

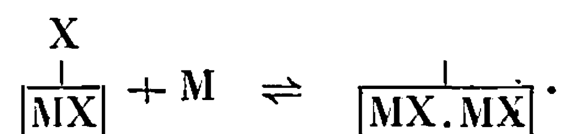
mêmes dans le cas d'une diffusion purement anionique, nous les exposerons dans une publication plus détaillée.

A l'interface externe, nous représenterons les actes réactionnels supposés réversibles par les schémas :

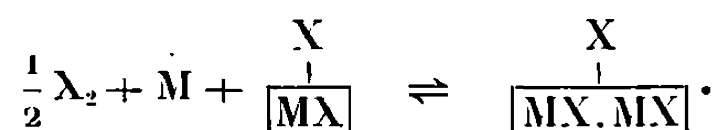
(1) Adsorption dissociative du gaz :



(2) Réaction entre l'espèce diffusante M et l'espèce adsorbée X :



(3) Réaction par chocs directs entre le gaz et l'espèce diffusante :



Les sites |MX| et |MX.MX| sont considérés comme équivalents du fait que la croissance de la couche les régénère.

A l'interface interne, passage du métal dans le réseau MX :



Si l'on néglige la contribution du schéma (3) comme étant beaucoup moins probable que celle du schéma (2), en désignant par s_0 le nombre initial de sites d'adsorption par unité de surface on obtient en régime quasi stationnaire mixte les équations suivantes :

1° A l'interface externe $(x = e)$; *a.* la variation de concentration des particules adsorbées anioniques C'_a provenant soit du gaz, soit de la dissociation du réseau est nulle :

$$(1) \qquad o = S_e\left[k'_a P^{\frac{1}{2}}(s_0 - C'_a) - k''_a C'_a - k'_e C'_a C_e + k''_e (s_0 - C'_a)\right];$$

b. la variation de concentration C_e en particules cationiques diffusantes provenant soit du flux de diffusion, soit de la dissociation du réseau est nulle :

$$(2) \qquad o = \left(\frac{dq}{dt}\right)_e - S_e[k'_e C'_a C_e - k''_e (s_0 - C'_a)].$$

2° A l'interface interne, la variation de concentration des particules cationiques passant du métal dans le réseau est nulle :

$$(3) \qquad o = -\left(\frac{dq}{dt}\right)_i + S_i[k'_i - k''_i C_i].$$

3° Le débit diffusionnel dans le réseau est

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_x = -\mathrm{D}\frac{\mathrm{C}_e - \mathrm{C}_i}{\displaystyle\int_i^e \frac{dx}{\mathrm{S}_x}}. \qquad (4)$$

En régime mixte quasi stationnaire, les débits sont égaux à travers les différentes surfaces équipotentielles et aux interfaces :

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dt}\right)_e = \left(\frac{dq}{dt}\right)_i = \left(\frac{dq}{dt}\right)_x.$$

En faisant apparaître dans ces équations les constantes d'équilibre telles que

$$\mathrm{K}_a = \frac{k'_a}{k''_a}, \qquad \mathrm{K}_e = \frac{k'_e}{k''_e}, \qquad \mathrm{K}_i = \frac{k'_i}{k''_i},$$

les concentrations à l'équilibre $\mathrm{C}_e^\star = (1-\theta)/\mathrm{K}_e\theta$, $\mathrm{C}_i^\star = \mathrm{K}_i$ et le taux de recouvrement $\theta = \mathrm{C}'_a/s_0$ et sa valeur à l'équilibre : $\theta^\star = \mathrm{K}_a\mathrm{P}^{1/2}/(1+\mathrm{K}_a\mathrm{P}^{1/2})$ et en écrivant que

$$\mathrm{C}_i - \mathrm{C}_e = (\mathrm{C}_i^\star - \mathrm{C}_e^\star) - (\mathrm{C}_i^\star - \mathrm{C}_i) - (\mathrm{C}_e - \mathrm{C}_e^\star)$$

le système d'équations précédent se réduit à deux équations à deux inconnues dt/dq et θ, qui peut être résolu ce qui montre qu'il est possible que s'instaure un régime quasi stationnaire mixte faisant intervenir tous les phénomènes partiels :

$$\frac{dt}{dq} = \frac{1}{s_0\mathrm{S}_e k'_e\theta(\mathrm{C}_i^\star - \mathrm{C}_e^\star)} + \frac{\mathrm{C}_i^\star}{\mathrm{S}_i k'_i(\mathrm{C}_i^\star - \mathrm{C}_e^\star)} + \frac{1}{\mathrm{D}(\mathrm{C}_i^\star - \mathrm{C}_e^\star)}\int_i^e \frac{dx}{\mathrm{S}_x}, \qquad (5)$$

$$\frac{dt}{dq} = \frac{\theta^\star}{s_0\mathrm{S}_e k'_a\mathrm{P}^{\frac{1}{2}}(\theta^\star - \theta)}. \qquad (6)$$

Si l'on admet que l'adsorption est un phénomène plus rapide que les autres et que l'équilibre est pratiquement réalisé, l'équation (5) s'exprime en fonction de $\theta^\star$ directement relié à la pression. On retrouve alors à partir de la formulation cinétique, le théorème donné par M. Billy et G. Valensi dans le cas de la formulation thermodynamique.

« La lenteur du phénomène global est égale à la somme des lenteurs qu'auraient les phénomènes partiels si chacun d'eux était seul régulateur ».

Cette proposition apparaît donc comme générale quelle que soit la formulation dès lors qu'on traduit les phénomènes interfaciaux par des réactions équilibrées.

En désignant par $\xi = q/q_0$ (q_0, nombre d'atomes-grammes initial de métal) l'équation (5) devient dans le cas où l'échantillon métallique initial est sphérique :

$$\frac{dt}{d\xi} = \frac{r_0\rho}{3\mathrm{M}}\left[\frac{1}{k_e(\xi\Delta+1)^{\frac{2}{3}}} + \frac{1}{k_i}\right] + \frac{r_0^2\rho}{3\mathrm{M}k_\mathrm{D}}\left[1 - \frac{1}{(1+\xi\Delta)^{\frac{1}{3}}}\right],$$

ρ et M, masses volumique et atomique du métal; r_0, rayon initial; Δ, coefficient d'expansion; avec

$$k_e = s_0 k'_e \theta^* (C_i^* - C_e^*), \qquad k_i = \frac{k'_i}{C_i^*}(C_i^* - C_e^*), \qquad k_D = \overline{D}(C_i^* - C_e^*)$$

et

$$C_i^* - C_e^* = K_i - \frac{1}{K_a K_e P^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{K_a K_e}\left(\frac{1}{P^{*\frac{1}{2}}} - \frac{1}{P^{\frac{1}{2}}}\right).$$

Le second terme étant généralement très petit par rapport au premier, l'influence de la pression sur $C_i^* - C_e^*$ est donc négligeable; seul k_e varie notablement suivant une fonction homographique de $P^{1/2}$ ce qui explique la possibilité d'obtenir un changement de régime de première espèce en agissant sur la pression. L'influence de la température est compliquée par son action simultanée sur les constantes de vitesse et d'équilibre.

L'intégration de l'équation de vitesse donne l'avancement en fonction du temps permettant d'obtenir les transformées linéaires utiles pour la confrontation avec les résultats expérimentaux :

$$t = \frac{r_0 \rho}{M \Delta k_e}\left[(\xi \Delta + 1)^{\frac{1}{3}} - 1\right] + \frac{r_0 \rho}{3 M k_i}\xi + \frac{r_0^2 \rho}{3 M k_D}\left[\xi - \frac{3\left[(\Delta\xi + 1)^{\frac{2}{3}} - 1\right]}{2\Delta}\right].$$

On raisonnerait de la même façon dans le cas d'une migration purement anionique, mais en supposant qu'il ne reste aucun évidement à la place du métal en fin de réaction.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.

(2) J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarrazin et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 1049.

(3) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 832.

(4) B. Sorbo et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 711.

(5) L. C. Dufour et Ph. Dufour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 409; 264, série C, 1967, p. 384.

(6) G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 489.

(7) C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B, 21, 1933, p. 25.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'équilibre hydroxyde-méthoxyde et le comportement d'acides anioniques dans les milieux eau-méthanol.* Note (*) de MM. **René Gaboriaud**, **Jacques Lelièvre** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application de la thermodynamique des solvants mixtes aux milieux eau-méthanol permet de définir les paramètres qui relient le produit ionique du milieu à sa composition. L'utilisation de ces paramètres permet d'interpréter les variations d'acidité de divers acides anioniques.

Une étude récente de quelques propriétés thermodynamiques des milieux hydroorganiques ([1]) nous a permis d'établir une relation générale entre le produit ionique d'un solvant mixte et sa composition. De nombreux mélanges d'usage courant (eau-amines, eau-acide acétique, eau-dioxanne, etc.) présentent la propriété de ne comporter que deux ions principaux. La relation prend alors, par dégénérescence, des formes simples, ce qui nous a permis de vérifier son application. Le comportement des milieux eau-méthanol est plus difficile à analyser car il fait intervenir trois ions principaux : H_3O^+, OH^- et CH_3O^-, la présence d'ions $CH_3OH_2^+$ pouvant être négligée dans les mélanges comportant plus de 10 % d'eau ([1]). Le produit ionique s'écrit alors :

$$(1) \qquad k_s = (H_3O^+)[(OH^-) + (CH_3O^-)] = (H_3O^+)(OH^-)\left[1 + \frac{(CH_3O^-)}{(OH^-)}\right].$$

Pour un mélange donné, le rapport des activités $(OH^-)/(CH_3O^-)$ est constant; la formule précédente indique donc que *le produit ionique du solvant mixte est égal au produit ionique de l'eau dans le milieu corrigé du taux de conversion de* OH^- *en* CH_3O^-.

L'étude de mélanges analogues : eau-éthanol, eau-isopropanol, eau-dioxanne, nous a montré que le produit $(H_3O^+)(OH^-)$ est lié à l'activité de l'eau dans le milieu et diminue par introduction du solvant organique. Il en est certainement de même dans le mélange eau-méthanol et nous pouvons donc poser :

$$(2) \qquad k_s = pK_s^{H_2O}p - n\log(H_2O) + \log\left[1 + \frac{(CH_3O^-)}{(OH^-)}\right].$$

Expérimentalement ([2]) pk_s ne varie que très peu entre 0 et 60 % de méthanol : le remplacement de OH^- par CH_3O^- compense donc pratiquement la diminution d'activité de l'eau. Pour parvenir à une interprétation quantitative il faut donc calculer les variations du quotient $R = (CH_3O^-)/(OH^-)$. En négligeant l'effet de solvant sur les ions, on obtient pour :

$$(3) \qquad OH^- + pCH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- + qH_2O, \qquad R = \frac{(CH_3O^-)}{(OH^-)} = \frac{(CH_3OH)^p}{(H_2O)^q}K.$$

Les activités (H_2O) et (CH_3OH) dans les divers mélanges sont connues : on peut donc déterminer les paramètres n, p, q et K. Si l'on adopte, comme Murto ([3]) $p = q = 1$ il n'existe pas de couple de valeurs n et K qui rende compte à la fois de la relative constance de k_s entre 0 et 50 % et de son augmentation rapide au-delà de 65 %. Par contre, l'étude détaillée de diverses cinétiques ([4]) effectuées dans les mêmes milieux nous a conduits à adopter $p = 2$, $q = 1$. Avec ces deux valeurs, l'essai de $n = 2$ ne donne pas de résultats acceptables au-delà de 60 % mais avec $n = 3$ et $K = 1,4$ on obtient un accord très satisfaisant entre les valeurs expérimentales et calculées de pk_s (*voir* figure) pour toutes les compositions du mélange. Ce calcul présente, en outre, l'intérêt de fournir les valeurs de R dont la connaissance est indispensable pour l'interprétation des propriétés du mélange solvant, en particulier en milieu alcalin. Les valeurs reportées dans le tableau I ont été déduites par (2) du pk_s expérimental avec $n = 3$.

TABLEAU I.

% CH_3OH...	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.
log (1 + R)....	0,035	0,115	0,20	0,34	0,47	0,58	0,69	0,87	1,19
R............	0,085	0,30	0,58	1,20	1,95	2,8	3,9	6,5	14,5

L'étude spectrophotométrique du comportement de divers indicateurs colorés en milieu alcalin pour lesquels la constante k_b est définie par

$$(4) \qquad k_b = \frac{(A^-)}{(AH)} \frac{1}{(OH^-) + (CH_3O^-)} = \frac{(A^-)}{(AH)\,(OH^-)} \frac{1}{1+R}$$

nous a fourni les résultats rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II : $\log k_b = f\,(\%\ CH_3OH)$.

% CH_3OH...	0	16,4.	29,4.	43,2.	57,9.	74,1.	86,6.	100.
A.........	3,6	3,6	3,6	3,7	$3,7_5$	3,7	3,6	$3,3_2$
B.........	1,73 ([a])	1,38	1,20	0,96	0,76	0,44	0,3	–
C.........	$3,3_5$ ([b])	$3,3_7$	$3,3_7$	$3,3_6$	$3,3_8$	3,18	2,91	2,53 ([e])
D.........	$3,6_5$ ([c])	$3,6_5$	3,7	3,7	3,7	3,6	$3,3_8$	3,0 ([e])
E.........	2,17	2,12	2,08	1,98	1,78	1,56	1,20	1,08 ([f])
H.........	1,64 ([d])	1,56	1,43	1,29	1,22	1,12	1,02	0,92 ([f])
I.........	2,43	2,36	2,36	2,35	2,36	2,29	2,26	2,19 ([f])
J.........	2,31	2,23	2,24	2,24	2,23	2,19	2,15	2,08 ([f])

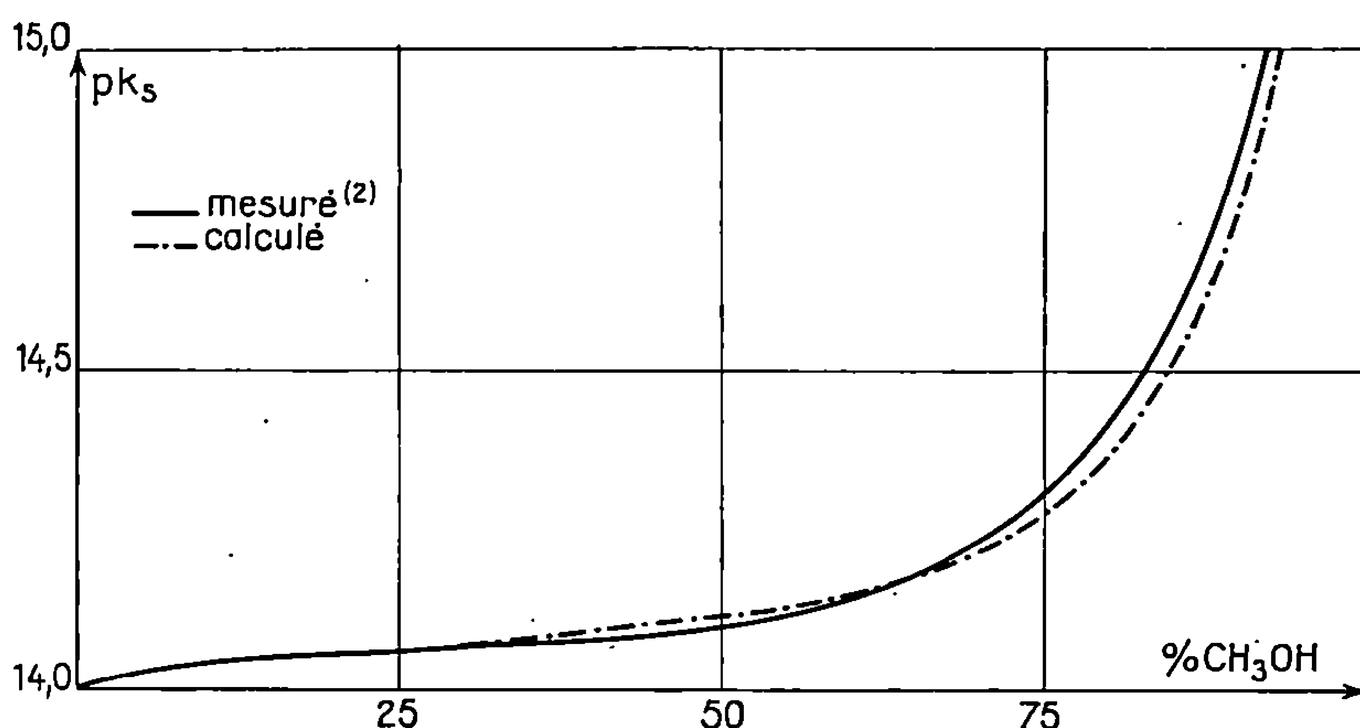
([a]), ([b]), ([c]) : Contre 1,67, 3,62 et 3,94 calculés à partir de ([5]); ([d]) : D'après ([6]); ([e]) et ([f]) : Références ([7]) et ([8]).

Cette étude porte sur la trinitro-2.4.6 diphénylamine (A), plusieurs acides anioniques dérivant de celle-ci par fixation en 2′, 3′ ou 4′ d'un groupement $-COO^-$ (B, C, D) ou d'un groupement $-SO_3^-$ (E, F, G),

ainsi que sur le formyl-3 indole (H) et les nitro-4 et nitro-5 indazole (I et J). La formule (4) montre que les pk_b apparents mesurés qui correspondent à la réaction globale peuvent être reliés aux pk de réactions simples (ici, attaque de AH par OH^-) en faisant intervenir le terme correctif $(1 + R)$ précédemment obtenu. Tous calculs faits, il vient

$$pk_b = pK_b^{H_2O} + x \log(H_2O) + y \log(CH_3OH) + \log(1 + R), \tag{5}$$

ce qui permet une interprétation quantitative des résultats obtenus avec : $x = 0$, $y = -1$ (C, D); $x = 0$, $y = -2$ (A, picramine, I et J); $x = -1$ $y = 0$ (B); $x = -1$, $y = -1$ (E); $x = 1$, $y = 0$ (H).



Le pk_b de l'indicateur A et de ses dérivés chargés négativement en 3′ et 4′ ne varie pratiquement pas dans l'intervalle 0-60 % en méthanol. Ceci correspond à des valeurs de pk_a à peu près constantes, ce qui est surprenant pour un indicateur neutre AH et plus encore pour des acides anioniques AH^-. Les valeurs trouvées pour x et y montrent que l'addition de méthanol stabilise les ions $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>\!\ddot{N}^-$ au moins autant que les molécules $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>\!NH$.

Comme le comportement des acides chargés négativement en 3′ et 4′ diffère peu de celui de A, on pourrait penser que la distance entre la charge et le groupement fonctionnel affaiblit les interactions et ne permet pas d'assimiler ces composés à des indicateurs AH^-/A^{--}. Nous avons vérifié qu'il n'en est rien en étudiant l'effet d'une augmentation de force ionique sur l'ionisation de ces indicateurs : l'addition de NaBr, qui est sans effet sur les composés du type AH/A^-, provoque ici une augmentation du taux d'ionisation comme on peut le prévoir par le calcul des coefficients d'activité.

Ceci fournit un nouvel exemple du fait que la variation de constante diélectrique ne constitue pas le facteur déterminant les variations de *pk*. Les acides D et E, substitués en 2′, ne varient pas comme les précédents et les valeurs de x obtenues suggèrent l'interprétation suivante : le groupement chargé qui est lié par chélation à l'hydrogène du groupement fonctionnel ([5]) se trouve libéré lors de l'ionisation, il fixe alors de l'eau par solvatation. L'équilibre d'ionisation rétrograde donc par diminution d'activité de l'eau.

(*) Séance du 19 février 1968.

([1]) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.
([2]) J. Koskikallio, *Suomen Kemistil.*, B, 30, 1957, p. 111.
([3]) J. Murto, *Ann. Acad. Scient. Fenn.*, A, 117, 1962, p. 1.
([4]) H. Escudier et R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 27.
([5]) K. Bowden, A. Buckley et R. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 947.
([6]) G. Yagil, *J. Phys. Chem.* 71, 1967, p. 1034.
([7]) F. Terrier, J. C. Hallé et R. Schaal, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2126.
([8]) F. Terrier et F. Millot, Résultats non publiés.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie IV,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mécanisme de décharge du cuivre sur électrode à goutte de mercure en milieu de nitrate de potassium.* Note (*) de Mme **Martine Fournier** et Mlle **Marguerite Quintin**, transmise par M. Georges Champetier.

La décharge du cuivre en milieu non complexant a été étudiée à différentes températures par polarographie. Le calcul des ordres de réaction électrochimique par rapport aux divers constituants permet d'établir que l'ion cuivrique réagit bien directement à l'électrode. L'énergie d'activation du processus a été trouvée inférieure à 1 kcal.

Dans le cadre d'une étude générale des mécanismes de décharge du cuivre en solution sous forme d'ions simplement hydratés ou d'ions complexes, un premier travail a été effectué en milieu de nitrate de potassium dans lequel il ne se forme pas d'ions complexes.

La méthode utilisée est la méthode polarographique avec électrode à goutte de mercure renouvelée; elle a permis de déterminer le mécanisme de la décharge et de mesurer l'énergie d'activation du phénomène.

Les solutions ont été réalisées avec des produits purs pour analyse en prenant, en outre, la précaution de soumettre les solutions d'électrolyte support à une préélectrolyse durant 24 h. Toutes les mesures sont faites en thermostat, à différentes températures réglées avec une précision de $\pm$ 0,1°C.

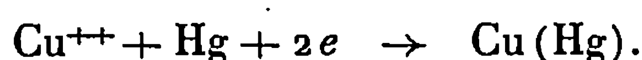
Le potentiel d'équilibre servant d'origine à l'évaluation de la surtension est déterminé, au millivolt près, par mesure du potentiel de la goutte de mercure dans la solution étudiée par rapport au potentiel de l'électrode au calomel KCl saturé (E. C. S.). L'exploitation des courbes polarographiques a été effectuée après correction de la chute ohmique et correction de l'intensité pour le transport de masse.

En solution de nitrate de potassium, le cuivre se décharge en une seule vague polarographique dont le potentiel de demi-vague est — 0,002 V (p. r. E. C. S.). L'absence de complexe a été confirmée par le fait que ce potentiel ne varie pas à 2 mV près quand la concentration en nitrate de potassium passe de 0,1 à 2 M. La réversibilité du processus à l'électrode a été démontrée par les deux expériences suivantes :

1° le potentiel de demi-vague cathodique de la forme oxydée est le même que le potentiel de demi-vague anodique de la forme réduite, obtenus à l'aide d'une électrode à goutte pendante;

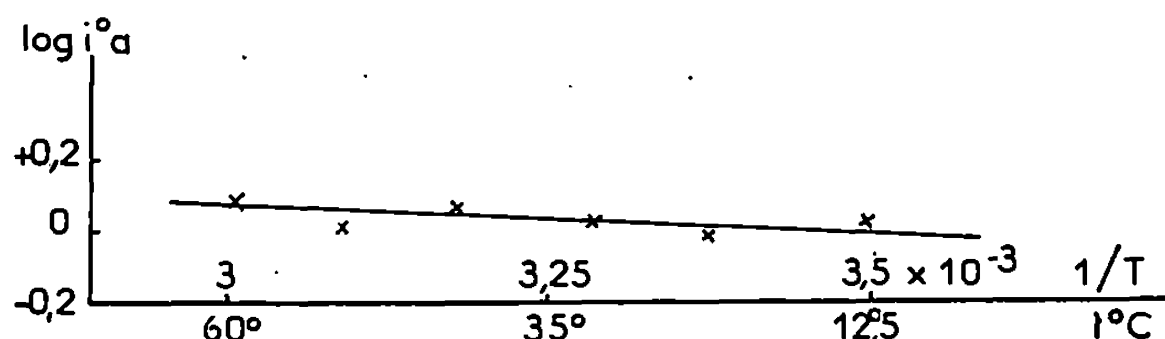
2° la superposition d'une tension alternative ne modifie pas le potentiel de demi-vague polarographique.

La réaction de transfert de charge qui détermine la vitesse du processus global a été établie à l'aide de la méthode des ordres de réaction électrochimique de Vetter [1]. Dans le cas présent, on a trouvé que l'ordre de réaction cathodique par rapport aux ions cuivriques est égal à 1 pour des températures comprises entre 10 et 60°C et des concentrations en nitrate de potassium de 0,1 à 2 M, alors que les ordres de réaction électrochimique par rapport aux ions NO_3^- et OH^- sont nuls. Ce sont donc les ions cuivriques qui réagissent directement à l'électrode suivant la réaction



$$Cu^{++} + Hg + 2e \rightarrow Cu(Hg).$$

L'énergie réelle d'activation à surtension nulle a été déterminée à partir du coefficient de température du courant d'échange apparent i_a^0 (figure ci-dessous), lui-même obtenu par extrapolation à surtension nulle des



Détermination de l'énergie d'activation en solution de nitrate de potassium, 0,5 M. Concentration en nitrate de cuivre, 0,001 M.

courbes représentant le logarithme de l'intensité en fonction de la surtension. Le tableau ci-dessous indique les valeurs des énergies d'activation trouvées au cours de ce travail ainsi que celles données par d'autres auteurs.

$$\text{Énergie d'activation : } \Delta H_* = 4,575 \frac{\Delta(\log i_a^0)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} 10^{-3}.$$

Méthode de mesure.	Solution.	Électrode.	ΔH_* (kcal).
Méthode polarographique...	$Cu(NO_3)_2$ 0,001 M + KNO_3 0,1 à 2 M	Goutte de mercure renouvelée	0,7 ± 0,15
Mesures d'impédance de Randles et Somerton [2]..	$Cu(NO_3)_2$ 0,001 M + KNO_3 1 M	Amalgame 0,001 M en Cu	9 ± 1
Courbes de surtension de Hamelin et Bonnemay [3].	$Cu(NO_3)_2$ 0,01 N	Amalgame à 1 % en Cu	5,3

La valeur de l'énergie d'activation trouvée ici diffère nettement de celles obtenues par les auteurs cités. Les différences de conditions expérimentales ne justifient pas de tels écarts; on est amené à penser qu'il s'agit plutôt d'une purification plus ou moins poussée des solutions. On a alors vérifié que, sans préélectrolyse de la solution de base, l'énergie d'activation est plus élevée (6,5 kcal) et que les valeurs du courant d'échange

sont nettement plus faibles; ce dernier fait est normal puisqu'il est connu que la purification augmente le courant d'échange (4).

On peut donc conclure qu'en milieu de nitrate de potassium la décharge du cuivre se fait à partir des ions cuivriques, l'étape déterminante étant le transfert de charge, et que l'énergie d'activation de la réaction est très faible, inférieure à 1 kcal.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) K. J. Vetter, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, E. Yeager, John Wiley, New-York, 1961, p. 47.

(2) J. E. B. Randles et K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 951.

(3) A. Hamelin et M. Bonnemay, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 176.

(4) J. O'M. Bockris et B. E. Conway, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 707.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e
et *École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude d'électrolyte utilisable pour l'emploi du lithium en électrode négative de générateur électrochimique.* Note (*) de Mme ANNA KOUBA et M. JEAN ROYON, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les solvants suivants : pipéridine, pyridine, quinoléine, isopropylamine, éthylènediamine, acétonitrile, N, N-diméthylformamide, méthyléthyleétone, on étudie la stabilité du lithium et l'obtention de solutions renfermant des ions Li^+, on compare alors les solubilités et les conductivités des différents sels dans ces solvants.

L'utilisation des métaux alcalins purs comme électrode négative de générateurs électrochimiques est séduisante en raison de la grande variation d'enthalpie libre entre forme réduite et forme oxydée. Le problème est alors de trouver un électrolyte inactif vis-à-vis du métal, ce qui exclut l'emploi de l'eau comme solvant.

Un métal alcalin particulièrement intéressant est le lithium, en raison de son faible poids atomique. Nous nous sommes attachés à rechercher un solvant qui permettrait l'utilisation d'une électrode Li/Li^+, l'électrolyte ne devant pas réagir chimiquement avec le métal et les solutions obtenues devant être suffisamment conductrices pour obtenir par la suite, des générateurs de puissance utile appréciable.

Les solvants susceptibles de ne pas réagir avec le lithium doivent avoir un caractère basique ou neutre. Étant donné la complexité du processus de dissolution des électrolytes (1), la connaissance de la constante diélectrique du solvant n'est pas suffisante pour préjuger du comportement de celui-ci vis-à-vis des sels. Le domaine de potentiel utilisable dépend à la fois du solvant, de l'électrolyte dissous et des électrodes. De plus, il faut obtenir des solutions de faible viscosité afin que le phénomène de diffusion ne soit pas trop vite prépondérant.

Ces considérations nous ont conduits à effectuer des essais préliminaires destinés à mettre en évidence l'inertie des solvants vis-à-vis du lithium, ainsi que la possibilité d'obtenir une solution de sel de lithium conductrice. Nos essais ont porté sur les solvants suivants : pipéridine, pyridine, quinoléine, isopropylamine, éthylènediamine, acétonitrile, N, N-diméthylformamide, méthyléthyleétone. Le nitrométhane et des esters cycliques pentagonaux (carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, γ-butyrolactone, γ-valérolactone et cyclopentanone) ont déjà été utilisés comme solvants dans les accumulateurs au lithium (2). Nos expériences ont été effectuées à température ambiante (22-25°C) avec du lithium et des sels purs pour analyses et anhydres « Merck » à l'exception du perchlorate de lithium pur pour analyses et hydraté à trois molécules d'eau « Fluka » et des solvants purs pour analyses ou pour synthèses « Merck ». Les solubilités ont été déter-

minées en préparant une solution saturée à 40-50°C et en pesant l'extrait sec obtenu après évaporation du solvant de 10 cm^3 de solution prélevés à température ambiante. Dans le cas de LiCl, nous avons dosé Cl^- par argentométrie sur la reprise aqueuse de l'extrait sec, après pesée. Les conductivités ont été déterminées à l'aide d'un ohmmètre basse fréquence « Tacussel » type CD 6.

En ce qui concerne la tenue du lithium dans ces solvants, nous avons constaté que :

— Ce métal se dissout rapidement dans l'éthylènediamine en donnant une solution bleue, phénomène ne pouvant être attribué à la présence d'eau dans le solvant et ayant été étudié ([3]). Nous avons donc abandonné ce solvant.

La pipéridine, la pyridine et l'acétonitrile dissolvent le lithium lentement.

Tenue du lithium, solubilité des sels (en M/l de solution) et conductivité des solutions χ en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans différents solvants à 22-25°C.

	Pipéridine.	Pyridine.	Quinoléine.	Isopropylamine.
Tenue du lithium	Dissolution lente	Dissolution lente	Relativement stable	Relativement stable
$LiClO_4.3H_2O$:				
Saturé à	3,3 M	2,8 M	0,8 M	3,4 M
χ	10^{-3}	9.10^{-3}	5.10^{-4} ([a])	10^{-2}
LiCl :				
Saturé à	0,8 M	3,1 M	0,05 M	0,53 M
χ	3.10^{-8}	3.10^{-4}	7.10^{-5}	3.10^{-8}
$LiSO_4$:				
Saturé à	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.
χ	$2,3.10^{-8}$	2.10^{-7}	$1,8.10^{-7}$	$1,4.10^{-8}$
LiOH :				
Saturé à	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.
χ	$1,7.10^{-8}$	6.10^{-7}	7.10^{-8}	$1,2.10^{-8}$

	Acétonitrile.	N,N-diméthylformamide.	Méthyl-éthylcétone.
Tenue du lithium	Dissolution lente	Stable	Stable
$LiClO_4.3H_2O$:			
Saturé à	2,9 M	5 M	2,9 M
χ	$2,5.10^{-2}$	$1,2.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$
LiCl :			
Saturé à	0,02 M	0,86 M	0,04 M
χ	5.10^{-4}	8.10^{-3} ([b])	$4,10^{-5}$
$LiSO_4$:			
Saturé à	T. p. s.	Ins.	Ins.
χ	$5,6.10^{-6}$ ([c])	4.10^{-8}	$6,5.10^{-7}$
LiOH :			
Saturé à	Ins.	Ins.	Ins.
χ	5.10^{-8}	$2,8.10^{-5}$	$1,4.10^{-6}$

([a]) Violet foncé; ([b]) Gel fluide à 40°; ([c]) Précipité blanc.

La conductivité de la pyridine passe de $6,7.10^{-8}$ à $3,5.10^{-6}.\Omega^{-1}cm^{-1}$ au contact du lithium.

— La stabilité dans les autres solvants augmente dans l'ordre suivant : quinoléine, isopropylamine, N, N-diméthylformamide et méthyléthylcétone.

Nous avons étudié pour chaque solvant autre que l'éthylènediamine la solubilité des sels de lithium suivants : perchlorate, chlorure, sulfate, hydroxyde.

Les résultats de l'étude de la solubilité des sels et de la conductivité des solutions sont consignés dans le tableau. Le sel le plus soluble est $LiClO_4, 3H_2O$, mais la présence d'eau de cristallisation extrêmement difficile à éliminer rend son emploi aléatoire. LiCl est moins soluble et donne des solutions moins conductrices.

Cependant, il ressort du tableau, que l'électrolyte le plus intéressant parmi ceux que nous avons envisagés est constitué par des solutions de LiCl dans le N, N-diméthylformamide. La relativement faible conductivité des solutions obtenues nous conduit néanmoins pour les applications envisagées ci-dessus, à proposer l'addition de sels non électroactifs dans le domaine de potentiels qu'on désire utiliser et ayant une conductivité ionique élevée.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963; V. Gutmann, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 451.

(2) G. M. Cook, J. E. Chilton Jr et S. K. Erickson, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 174 c; J. E. Chilton et G. M. Cook, *Electrochem. Soc. Gen. Sess. Battery Div. and Joint Sess. theor. Electrochem. Div. porous Electrodes Fall Meetg*, 1962, p. 90; M. Eisenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 183 c.

(3) R. R. Dewald et J. L. Dye, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 128.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers, Chaire d'Électrochimie, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

PHOTOCHIMIE. — *Photolyse en milieu rigide des dérivés méthylés du benzène : détection d'espèces piégées nouvelles.* Note (*) de Mlle ÉVA MIGIRDICYAN, présentée par M. Alfred Kastler.

La photolyse en solution solide des polyméthylbenzènes donne naissance à deux types d'espèces piégées nouvelles qui se différencient des radicaux de la famille du benzyle par leurs spectres d'émission et d'excitation. Nous proposons d'attribuer ces spectres à des biradicaux formés par photodétachement de 2 H sur deux groupements méthyles.

Des études antérieures ont montré que la photolyse (λ 2 537 Å) en milieu rigide des dérivés méthylés du benzène donne naissance à des produits stables [(1), (2)] ainsi qu'à des radicaux de la famille du benzyle détectés par spectroscopie d'absorption [(1), (3)], d'émission [(4), (5), (6)] et d'excitation [(7), (8)].

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence à l'aide de ces mêmes techniques, l'existence d'espèces piégées nouvelles formées lors de la photolyse de ces composés aromatiques en solution solide dans le méthyleyelohexane à 77°K.

Les durène, penta- et hexaméthylbenzène sont des produits « Eastman Kodak » purifiés par fusion de zone. Les autres dérivés aromatiques de provenances diverses n'ont pas subi de purification ultérieure. La photolyse à 77°K du méthyleyelohexane (produit « Eastman Kodak » spectroscopiquement pur) ne donne lieu à aucune émission.

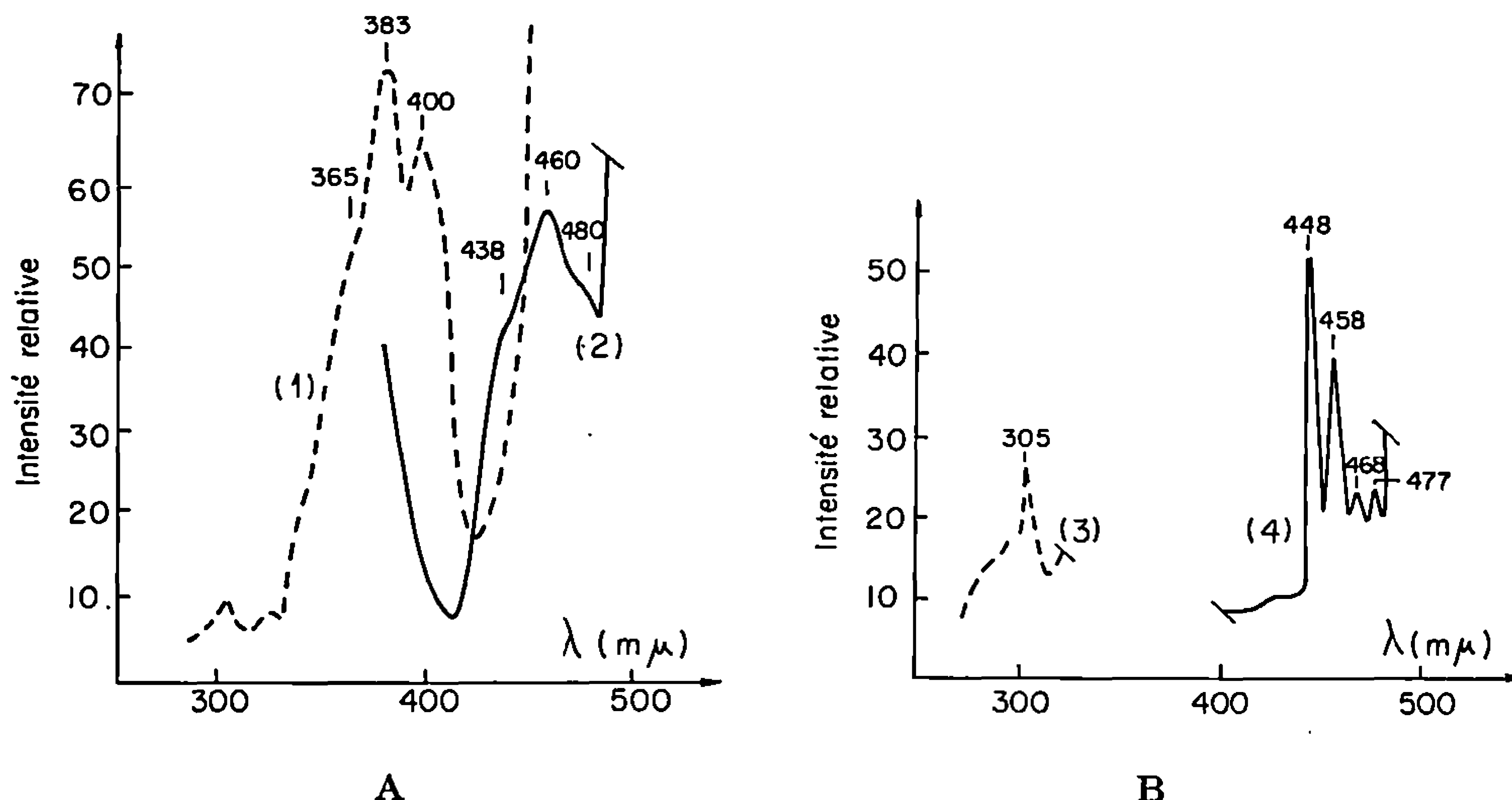
Les photolyses sont dues à la raie λ 2 537 Å émise par une lampe « Gallois » à mercure à basse pression munie d'un filtre « Corning » n° 7910 éliminant tout rayonnement λ < 220 mμ.

Les spectres d'émission et d'excitation sont enregistrés sur un spectrophosphorimètre « Aminco-Keirs » muni d'un photomultiplicateur 1 P 21 et d'un phosphoroscope tournant à une vitesse maximale de 10 000 tr/mn.

DÉTECTION DES ESPÈCES PHOTOCHIMIQUES PIÉGÉES. — A. *Solutions de durène.* — La photolyse ultraviolette suivie de l'excitation des solutions dégazées ou non dégazées de durène dans le méthylcyclohexane ($c = 5{,}5.10^{-3}$ M) à 77°K donne naissance à deux émissions A et B débutant vers 400 mμ, c'est-à-dire à des λ inférieures à celles correspondant à la fluorescence (490 mμ) du radical duryle (6). Bien que situées dans la même région spectrale, ces émissions ont pu être séparées grâce à leur excitation indépendante avec des radiations de λ appropriées. Leur durée de vie est inférieure à 10^{-3} s car elles ne s'observent pas si le phosphoroscope tourne à sa vitesse maximale. Elles disparaissent après un réchauffement de la solution irradiée à 77°K suivie d'un refroidissement à 77°K : les espèces responsables sont donc instables en milieu non rigide à des températures supérieures à 77°K.

Ces fluorescences ainsi que leurs spectres d'excitation sont donnés dans la figure où apparaissent nettement les différences entre les deux types de luminescence ainsi que la parenté de structure existant entre une

émission et son spectre d'excitation. Par exemple, à la fluorescence A (courbe 2) constituée de bandes larges (λ_{max} principal = 460 mμ) correspond un spectre d'excitation (courbe 1) également constitué de bandes larges (λ_{max} principal = 383 mμ) pouvant être son image spectroscopique dans un miroir. Au contraire, à la fluorescence B (courbe 4) constituée de quatre bandes fines (λ_{max} 1re bande : 448 mμ) correspond une bande



Photolyse (λ 2 537 Å) du durène dans le méthyleyclohexane à 77°K (c = 5,5.10^{-3} M).

Courbe 1 : Spectre d'excitation de la fluorescence à λ 460 mμ;
» 2 : Émission excitée à λ 360 mμ;
» 3 : Spectre d'excitation de la fluorescence à λ 448 mμ;
» 4 : Émission excitée à λ 350 mμ.

(*N. B.* : Dans les courbes 2 et 4, les émissions situées à $\lambda > 490$ mμ correspondent au radical duryle.)

unique de λ_{max}= 305 mμ dans le spectre d'excitation. Celle-ci doit correspondre, comme dans le cas des dérivés du benzyle, à une transition vers un état électronique supérieur à celui d'où émane la luminescence, le caractère partiellement interdit de cette dernière se révélant par l'absence de spectre d'excitation qui serait son image dans un miroir.

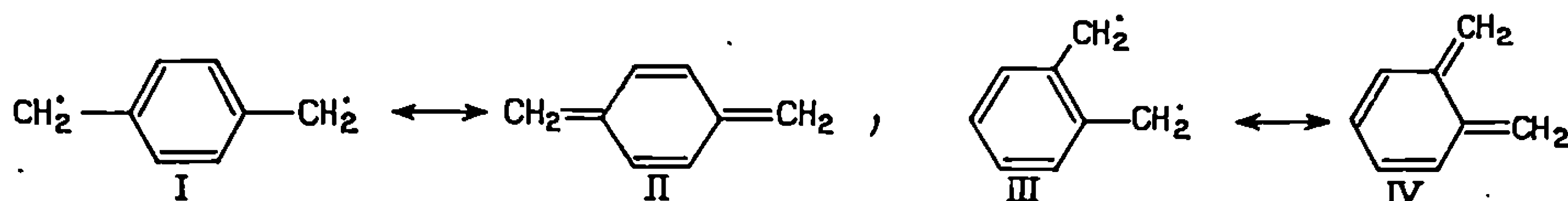
Cette étude spectroscopique montre que les émissions A et B doivent être attribuées à des espèces piégées de structures différentes entre elles et différentes du radical duryle. Ces espèces ne sont ni des produits d'oxydation ni des ions formés avec des électrons piégés par photoionisation des dérivés aromatiques en solution solide car l'intensité relative des émissions A et B n'est pas modifiée si les solutions sont dégazées ou si les échantillons préalablement photolysés à 77°K sont illuminés avec une

lampe à tungstène à enveloppe de quartz émettant un rayonnement allant de 350 mμ à 2,5 μ. Un tel rayonnement provoquerait, en effet, la libération des électrons piégés suivie de leur recombinaison avec les ions positifs.

B. *Solutions des autres dérivés méthylés du benzène.* — Dans le but d'identifier les espèces piégées nouvelles, nous avons tenté de voir si des émissions semblables à A ou B apparaissaient également dans les solutions photolysées à 77°K des autres dérivés méthylés du benzène dans le méthylcyclohexane. Les spectres obtenus montrent que la fluorescence de type A constituée de bandes larges apparaît seule dans l'orthoxylène (λ_{max} principal = 450 mμ) et le triméthylbenzène-1.2.3 (λ_{max} principal = 450 mμ) qui ne contiennent que des CH_3 en ortho, alors que la fluorescence de type B apparaît seule dans le métaxylène (λ_{max} 1re bande = 438 mμ) et le mésitylène (λ_{max} = 450 mμ) qui ne contiennent que des CH_3 en méta. Ces émissions ne sont présentes ni dans le toluène ni dans le paraxylène, mais apparaissent simultanément dans les autres dérivés méthylés du benzène qui contiennent à la fois des CH_3 en position ortho et méta.

Dans tous ces composés les fluorescences A et B, ainsi que leurs spectres d'excitation gardent sensiblement les mêmes structures caractéristiques, mais ils sont légèrement déplacés les uns par rapport aux autres suivant le nombre et la position des CH_3 sur le cycle comme dans le cas des dérivés du benzyle. Toutefois, les caractéristiques très différentes des émissions A et B selon la présence sur le cycle des CH_3 en ortho ou en méta dans les molécules mères pourraient s'interpréter par l'identification des espèces piégées à des biradicaux provenant du photodétachement de deux atomes d'hydrogène sur deux CH_3 différents.

De tels biradicaux appelés quinodiméthanes sont les isomères des xylylènes qui ont été décelés dans la pyrolyse des ortho et paraxylylènes [9] sous faible pression. Ces espèces peuvent être représentées par une structure soit benzénoïde [(I), (III)], soit quinonoïde [(II), (IV)].



Même sous la forme quinonoïde, ces composés possèdent une grande réactivité (ils dimérisent en solution à la température ambiante) qui s'explique par la valeur élevée des indices de valence libre des CH_2 terminaux [10]. Le biradical obtenu à partir du métaxylène ne peut exister que sous forme benzénoïde.

Étant donné qu'il n'existe aucune donnée spectroscopique relative aux ortho et métaquinodiméthanes, il est difficile d'attribuer avec certitude les émissions A et B à ces espèces. Toutefois, les résultats expérimentaux suivants sont en faveur d'une telle attribution.

1° Dans la photolyse des solutions dans le méthylcyclohexane à 77°K des α-chloro- et α, α'-dichloroorthoxylènes, nous observons seulement l'émission de type A avec son spectre d'excitation alors qu'à partir de l'α-chlorométaxylène, c'est l'émission de type B avec son spectre d'excitation qui seuls apparaissent. Ces spectres sont situés aux mêmes λ que celles obtenues avec les composés hydrogénés correspondants, à la précision donnée par notre spectrophosphorimètre. La photolyse provoque donc ici la rupture des liaisons C—Cl conduisant à des espèces identiques à celles obtenues à partir des hydrocarbures.

2° Aucune émission nouvelle, hormis celle du paraxylyle, n'est excitée après photolyse à 77°K du paraxylène dans le méthylcyclohexane ($c = 3.10^{-3}$ M). Mais après un réchauffement suivi d'un refroidissement à 77°K, il apparaît dans ces solutions une émission large à $\lambda_{max} = 350$ mμ et de durée de vie inférieure à 10^{-8} s. Cette fluorescence s'observe déjà à 77°K juste après photolyse des solutions plus concentrées où des agglomérats de soluté peuvent se former à 77°K. Le composé stable responsable de cette fluorescence nécessite donc la rencontre de deux espèces photolytiques, soit à 77°K au sein des agglomérats, soit à température plus élevée où leur diffusion devient possible. Ces observations peuvent s'interpréter par l'identification de ce composé stable au (2.2)-paracyclophane, dimère cyclique du paraxylylène dont la fluorescence ([11]) est effectivement située vers 350 mμ. Notons toutefois que la phosphorescence attribuée à ce dimère par El Sayed ([12]) n'apparaît pas dans nos expériences.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) S. Leach et L. Grajcar, *Ve Réunion internationale sur les radicaux libres*, Uppsala, 1961 : Almquist et Wiksell, Stockolm, article 36, 24 pages.

(2) É. Migirdicyan, *Ber. Bunseng.*, 1967, (sous presse).

(3) G. Porter et E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1595.

(4) L. Grajcar et S. Leach, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1523.

(5) S. Leach, A. Lopez-Campillo, R. Lopez-Delgado et M. C. Tomas-Magos, *J. Phys.*, 28, 1967, C3-147.

(6) S. Leach et É. Migirdicyan, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 156.

(7) G. Porter et M. I. Savadatti, *Spectrochim. Acta*, 22, 1965, p. 803.

(8) S. Leach et É. Migirdicyan, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 1967, p. 21.

(9) L. A. Errede et M. Szwarc, *Quart. Rev.*, 12, 1958, p. 301.

(10) C. A. Coulson, D. P. Craig, A. Maccoll et A. Pullman, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 36; J. D. Roberts, A. Streitwieser Jr et C. M. Regan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4579.

(11) A. Ron et O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 19.

(12) M. A. El Sayed, *Nature*, 197, 1963, p. 481.

(*Laboratoire de Photophysique moléculaire,
Groupe de Recherches du C. N. R. S.
associé à la Faculté des Sciences d'Orsay,
Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 350, *Orsay, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence de l'état de surface et des défauts physiques ou chimiques du métal, lors de la formation de figures de corrosion par action de l'iode, en solution méthylique sur le fer.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kauffmann** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

La formation des figures d'attaque sur le fer par l'iode en solution méthylique dépend des défauts chimiques ou physiques de la surface du métal (dislocations, lignes de glissement, etc.). De plus, l'aspect des figures obtenues est fonction de la microgéométrie superficielle.

La formation et la morphologie des figures d'attaque obtenues par action de l'iode en solution méthylique sur des cristaux de fer a fait l'objet d'une Note précédente ([1]). Nous préciserons plus spécialement ici l'influence de l'état de surface et des défauts physiques ou chimiques du métal sur l'aspect et la répartition des figures obtenues.

Dans le cas ou le traitement final de l'échantillon est un polissage électrolytique, toute perturbation ultérieure importante de la surface, comme une rayure par exemple, conduit à l'apparition de nouveaux sites d'attaque sur les défauts formés. De même, les hétérogénéités chimiques peuvent être mises en évidence. C'est par exemple le cas des ségrégations intergranulaires de perlite. Des défauts physiques tels que les lignes ou bandes de glissement sont aussi très facilement révélés par cette attaque (*fig.* 1).

Les réseaux de dislocation apparaissent plus difficilement, et il paraît nécessaire d'utiliser une concentration en iode importante, ou au contraire très faible. Une attaque de 5 mn à 0°C par une solution de 5 g d'iode dans 100 cm^3 de méthanol, par exemple, a donné des résultats intéressants. L'action d'une solution nettement plus diluée à 0,1 g d'iode pour 100 cm^3 de méthanol et pendant plusieurs heures a permis d'obtenir sur un échantillon polygonisé une image très nette du réseau de polygonisation et de la répartition des dislocations (*fig.* 2).

Si le traitement final de la préparation de la surface n'est plus seulement un polissage électrolytique, mais que celui-ci soit suivi d'un chauffage sous un vide de 10^{-6} à 10^{-7} torr et, à température de 860°C, pendant 48 h, on observe un résultat tout à fait nouveau. Les figures formées ne sont plus celles décrites précédemment correspondant à un creusement du métal en profondeur ([1]). En effet, à partir de centres d'attaque la réaction se propage rapidement en surface en laissant des figures très peu profondes dont la géométrie est cependant en relation avec la symétrie du cristal. On obtient par exemple, des triangles sur le plan $\{111\}$

(*fig.* 3) et des carrés sur le plan {100}. L'attaque progresse ensuite en s'étendant sur toute la surface du cristal.

Il semble que ce nouveau mode d'attaque soit essentiellement lié à la structure de l'interface réactionnel. On se trouve en effet au cours du chauffage de l'échantillon sous vide dans un domaine ou la striation de la surface est possible par chimisorption d'oxygène, même si les stries ne sont pas toujours visibles au microscope optique. La surface que nous



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque de 5 mn à 18°C (1 g d'iode/100 cm³ CH_3OH). (G × 60.)

Fig. 2. — Fer Armco polygonisé, attaqué 12 h (0,1 g d'iode/100 cm³). (G × 1000.)

attaquons ensuite présente donc une microgéométrie avec existence de facettes constituées par des plans de grande densité atomique. Elle a ainsi perdu la nature spéculaire obtenue après polissage électrolytique. En accord avec cette hypothèse, nous avons observé qu'un échantillon poli électrolytiquement puis très légèrement attaqué par l'acide sulfurique concentré (pendant une dizaine de secondes) et soumis ensuite à l'action de l'iode dans l'alcool méthylique, présentait des figures de corrosion superficielles semblables à celles que nous venons de décrire.

Un essai d'interprétation de ce phénomène pourrait être le suivant. Des figures hémi-dodécaédriques se formeraient initialement sans atteindre un développement important. L'intersection des faces d'attaque (plans {110}) avec les facettes des stries correspondraient à des atomes

dont la réactivité doit être particulièrement importante à cause de leur faible coordinence. Le passage facile et rapide de ces atomes en solution, conduirait à une extension latérale préférentielle des figures d'attaque. Il est à noter que les côtés de celles-ci restent sensiblement des traces de plans {110} comme on le vérifie par les rayons X.

Si cette interprétation est correcte le développement de ces figures superficielles jusqu'à leur rencontre devrait conduire à la disparition des

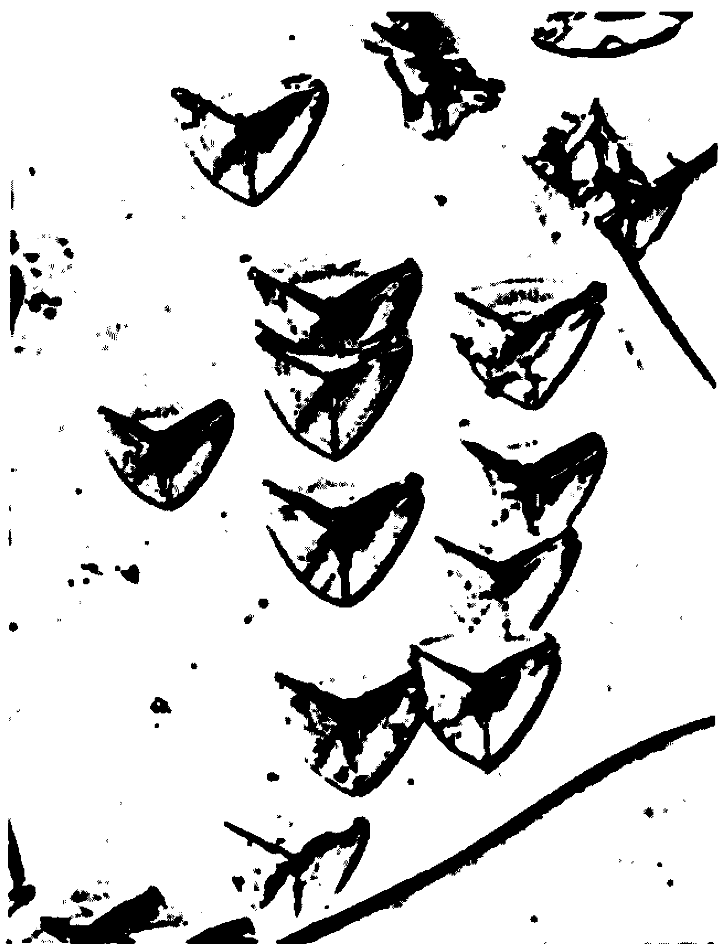


Fig. 3.

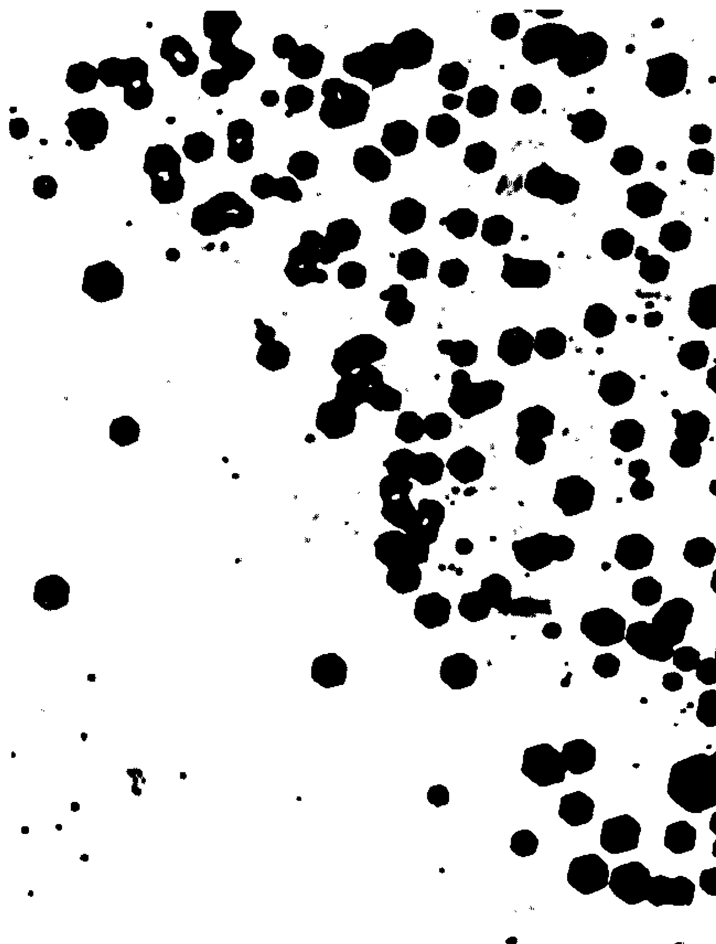


Fig. 4.

Fig. 3. — Fer de zone fondue, attaqué 10 mn à 20°C (0,1 g d'iode/100 cm³ CH_3OH). (G × 500.)

Fig. 4. — Fer Armco bombardé par des ions A^+ (attaqué 5 mn à 22°C dans 0,5 g d'iode/100 cm³ CH_3OH). (G × 500.)

stries initiales existant à une échelle souvent inférieure au micron, et l'on devrait voir apparaître ultérieurement une attaque plus profonde et localisée. C'est effectivement ce qu'on peut constater et ceci permet la mise en évidence sur un fer pur de zone fondue des parois de dislocations. Dans le cas où il est possible d'obtenir un cristal possédant une très faible densité de dislocations on peut observer après attaque superficielle non plus l'existence des parois mais de figures nettement individualisées. Nous avons pu établir ceci en préparant des « whiskers » par réduction du chlorure ferreux par l'hydrogène selon la technique de Brenner ([2]). Il est probable que cette préparation laisse sur la surface une fine striation.

Lors d'un traitement final de la surface sous hydrogène à haute température, la pureté du gaz joue d'ailleurs un rôle prépondérant selon qu'elle conduit ou non à la formation de stries.

Nous avons encore envisagé un autre traitement final de la surface après polissage électrolytique, à savoir, le bombardement à froid de l'échantillon par des ions argon. On observe dans ce cas une passivation de la partie de l'échantillon qui a été ainsi traitée comme le montre la figure 4. La partie présentant la plus grande densité de figures était protégée par un cache lors du traitement. Ce résultat est tout à fait analogue à celui décrit par D. Hondros et J. Benard dans le cas de la germination de l'oxyde de cuivre ([3]). Nous pensons que l'action de l'argon peut conduire soit à la formation d'une surface spéculaire dont les impuretés superficielles ont été éliminées soit à la fixation d'ions A^+. Ce qui dans chaque cas réduirait le nombre des sites d'attaque.

L'ensemble de ces résultats montre d'une part l'influence des hétérogénéités chimiques, d'autre part des défauts physiques comme les dislocations, les lignes de glissement, etc. sur la formation des figures d'attaque. Toutefois, les facteurs précédents ne sont pas les seuls à conditionner le phénomène. En effet la microgéométrie de l'interface réactionnel semble jouer un rôle très important à la fois sur la forme et la répartition des centres d'attaque.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) J. P. Kauffmann et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 439-442.
(2) S. S. Brenner, *Acta mét.*, 4, 1956, p. 62-74.
(3) E. D. Hondros et J. Benard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1043.

(Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-la-Source, Loiret.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microdiffraction d'électrons de l'évolution du paramètre cristallin du carbure* $M_{23}C_6$ *précipité dans l'acier* 18/8 *lors du revenu à* 750°C. Note (*) de M. **Clément Pacqué**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par microdiffraction d'électrons des carbures $(Fe_xCr_{1-x})_{23}C_6$ précipités lors du revenu à 750°C d'un acier inoxydable 18/8 a permis de montrer que la substitution du fer par le chrome au cours du temps se marquait par une variation du paramètre cristallin de cette solution solide.

L'utilisation de la microsonde de Castaing a mis en évidence une modification de la composition chimique des carbures du type $M_{23}C_6$ au cours du traitement de sensibilisation à 750°C d'un acier inoxydable 18/8. Elle est particulièrement importante en ce qui concerne la teneur en chrome et en fer puisque, pour des durées de revenu variant de 2 mn

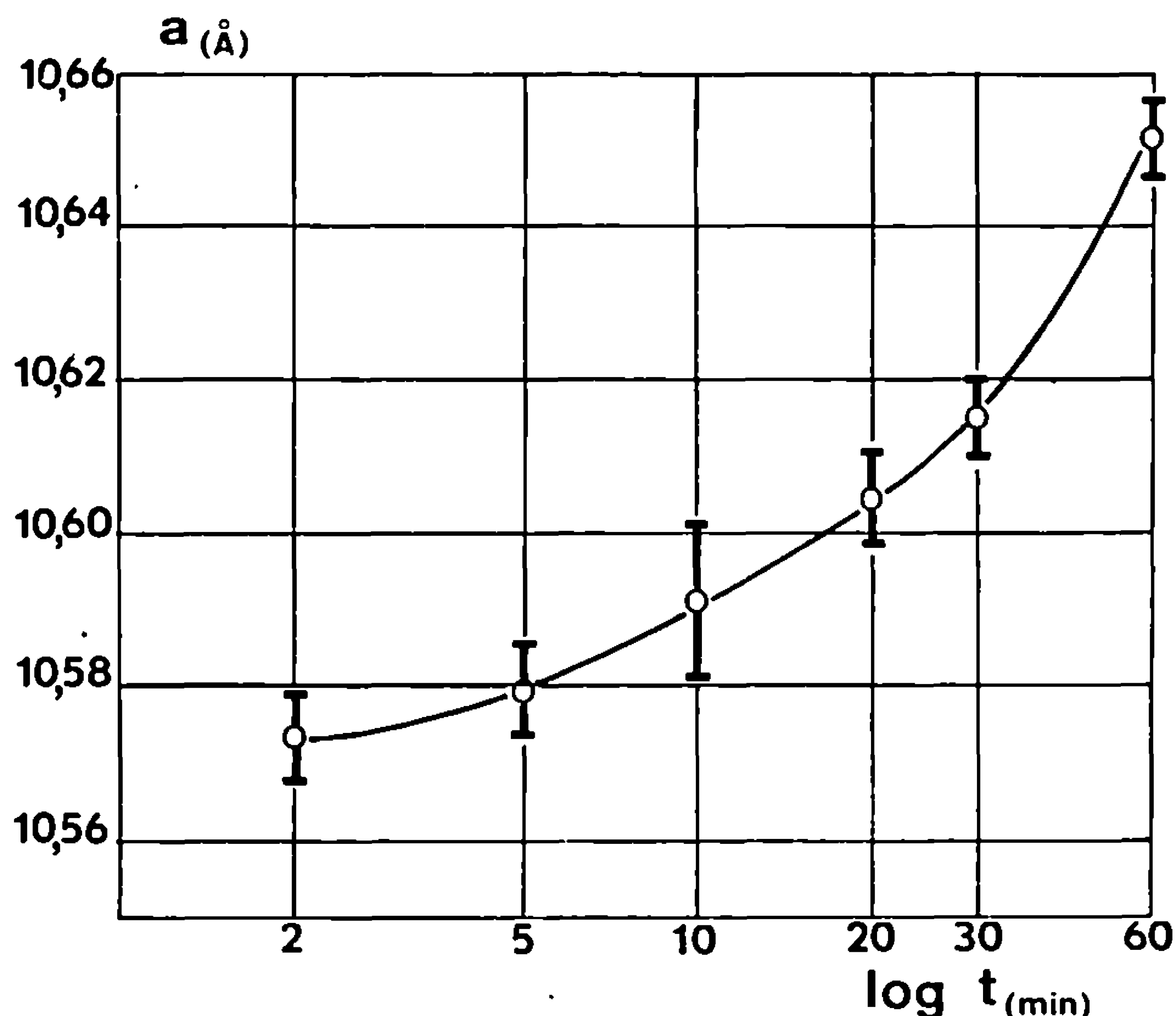


Fig. 1. — Variation du paramètre *a* du carbure $M_{23}C_6$ en fonction du temps de revenu à 750°C.

à 24 h, les carbures s'enrichissent en chrome (de 51 à 73 at.%) et s'appauvrissent en fer (de 45 à 24 at.%) [1].

Nous avons pu montrer par la microdiffraction d'électrons que cette évolution de la composition chimique au cours du temps s'accompagnait d'une variation du paramètre réticulaire *a* de la solution solide $(Fe_xCr_{1-x})_{23}C_6$ qui cristallise dans le système cubique à faces centrées.

La nuance d'acier étudié a pour composition : Cr, 17,92 %; Ni, 9,12 %; C, 0,09 %; Mn, 1,34 %; S, 0,026 %; P, 0,023 %. Différents échantillons ont été portés à 750°C pendant 2, 5, 10, 20, 30 mn, 1, 4 et 24 h puis

trempés à l'eau. Les carbures extraits par dissolution de la matrice dans le brome et recueillis sur une pellicule de carbone ont été examinés au microscope électronique et les diagrammes de microdiffraction obtenus interprétés, le chlorure de thallium ($a = 3{,}8409 \pm 3$ Å) servant de substance étalon.

Tous les précipités étaient bien des carbures du type $M_{23}C_6$. Un tableau reprenant l'ensemble de nos résultats expérimentaux sera publié ultérieurement. Nous avons porté sur la figure 1 la valeur du paramètre *a*

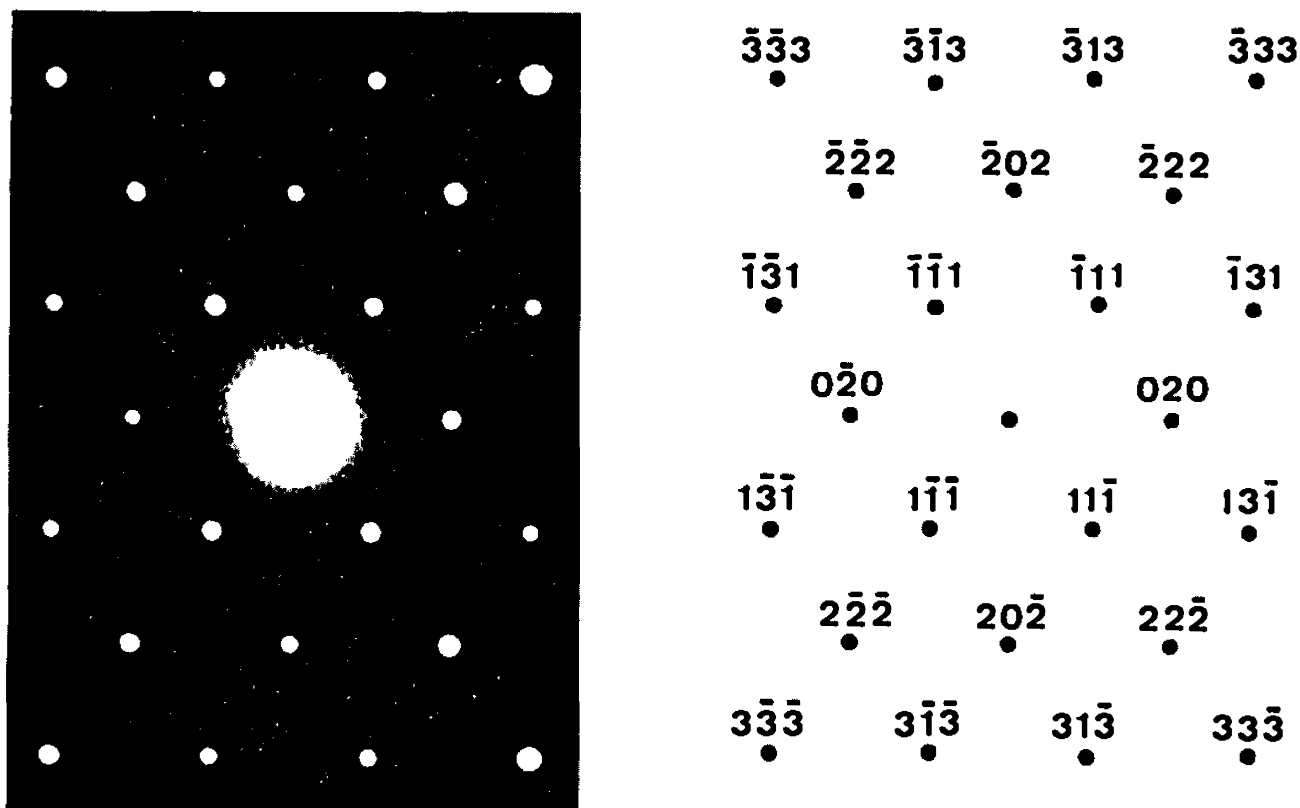


Fig. 2. — Exemple de diagramme de microdiffraction obtenu sur le carbure $M_{23}C_6$. Celui-ci correspond à l'axe de zone (1 0 1). Chaque diagramme permet d'obtenir deux valeurs de *a*, selon les directions orthogonales (0 2 0) et $(\bar{2}\ 0\ 2)$ dans ce cas.

pour les divers traitements, chacune correspond à la moyenne obtenue grâce à dix diagrammes différents (*fig.* 2).

On constate que l'enrichissement en chrome du carbure se marque par une augmentation progressive de la valeur du paramètre *a* et que, dès la composition d'équilibre atteinte, elle reste remarquablement constante puisque nous obtenons pour les maintiens de 1, 4 et 24 h respectivement :

$$a = 10{,}6515\ \text{Å}, \quad \sigma_{10} = 0{,}0050\ \text{Å};$$
$$a = 10{,}6530\ \text{Å}, \quad \sigma_{10} = 0{,}0061\ \text{Å};$$
$$a = 10{,}6563\ \text{Å}, \quad \sigma_{10} = 0{,}0067\ \text{Å},$$

où *a* représente la valeur moyenne de 10 déterminations et σ_{10} l'écart moyen.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) J. Philibert, G. Henry, M. Robert et J. Plateau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1321.

(*Laboratoire de Métallographie et de Fonderie, Faculté Polytechnique de Mons, 31, boulevard Dolez, Mons, Belgique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence de deux modes de fluage intergranulaire dans l'aluminium.* Note (*) de MM. **Michel BisconDi** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de fluage intergranulaire ont été effectués sur des bicristaux orientés d'aluminium. Selon la température d'essai et la contrainte de cisaillement exercée d'une part, la structure du joint d'autre part, le fluage comporte ou non une période d'incubation. Les mécanismes qui régissent ce dernier sont probablement différents dans les deux cas.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré l'influence très marquée de la désorientation sur le fluage intergranulaire, que nous mesurions alors globalement à la fin de chaque essai. Il a paru intéressant de connaître les premiers stades du phénomène, en particulier la vitesse initiale, grâce à un montage différentiel permettant l'enregistrement ([2]).

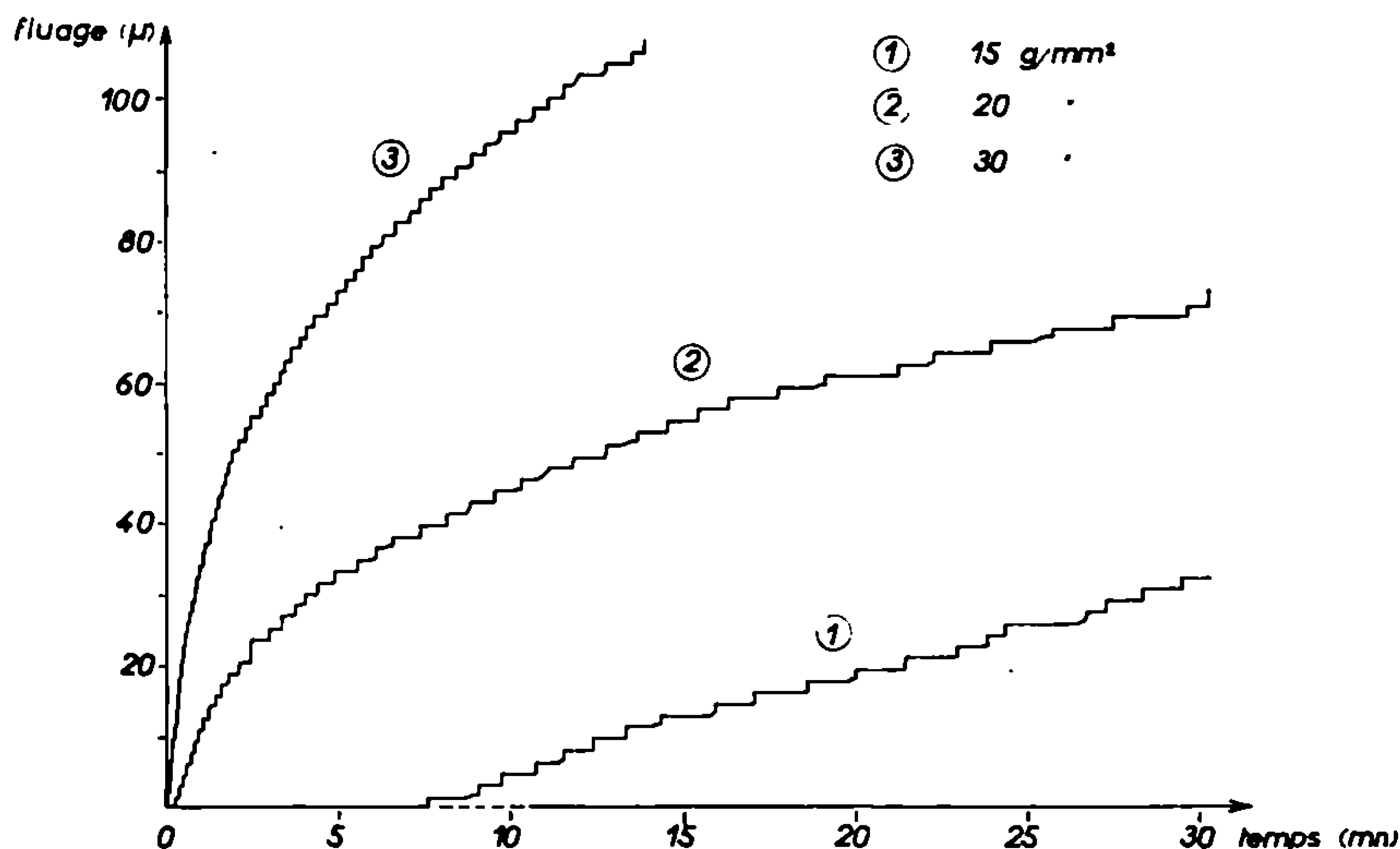


Fig. 1. — Mise en évidence d'une contrainte critique pour la désorientation 40°, à la température 560°C.

Les éprouvettes sont préparées à partir de bicristaux d'aluminium de flexion symétriques d'axe commun $\langle 100 \rangle$; le titre du métal utilisé est 99,99 %. Les échantillons sont fixés dans des mordaches analogues à celles que nous avons déjà employées ([1]) et le déplacement relatif de ces dernières est mesuré, au niveau du bicristal, par un capteur potentiométrique de sensibilité 1,6 μ. Après chaque expérience, on vérifie que le déplacement enregistré résulte bien uniquement du fluage intergranulaire : le glissement final enregistré est comparé au fluage mesuré directement après l'essai, soit par la méthode des traits de repère ([1]) soit, si le fluage est très faible, par une méthode interférométrique ([3]).

Le début du fluage peut être précédé par une période d'incubation. Si une telle éventualité a parfois été notée [(3), (4)], elle n'a pas été étudiée en détail, à notre connaissance. Nous nous sommes donc attachés à préciser les conditions expérimentales entraînant l'existence d'une incubation. Ainsi (*fig.* 1), pour un type de bicristal donné, à une température fixée,

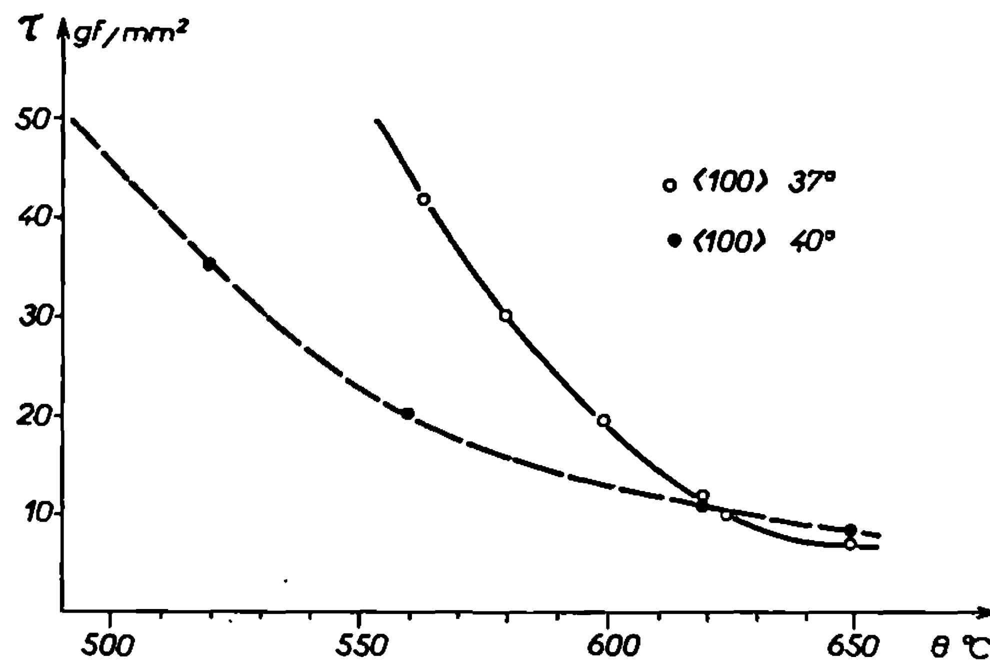


Fig. 2. — Influence de la température sur la contrainte critique pour les désorientations 37 et 40°.

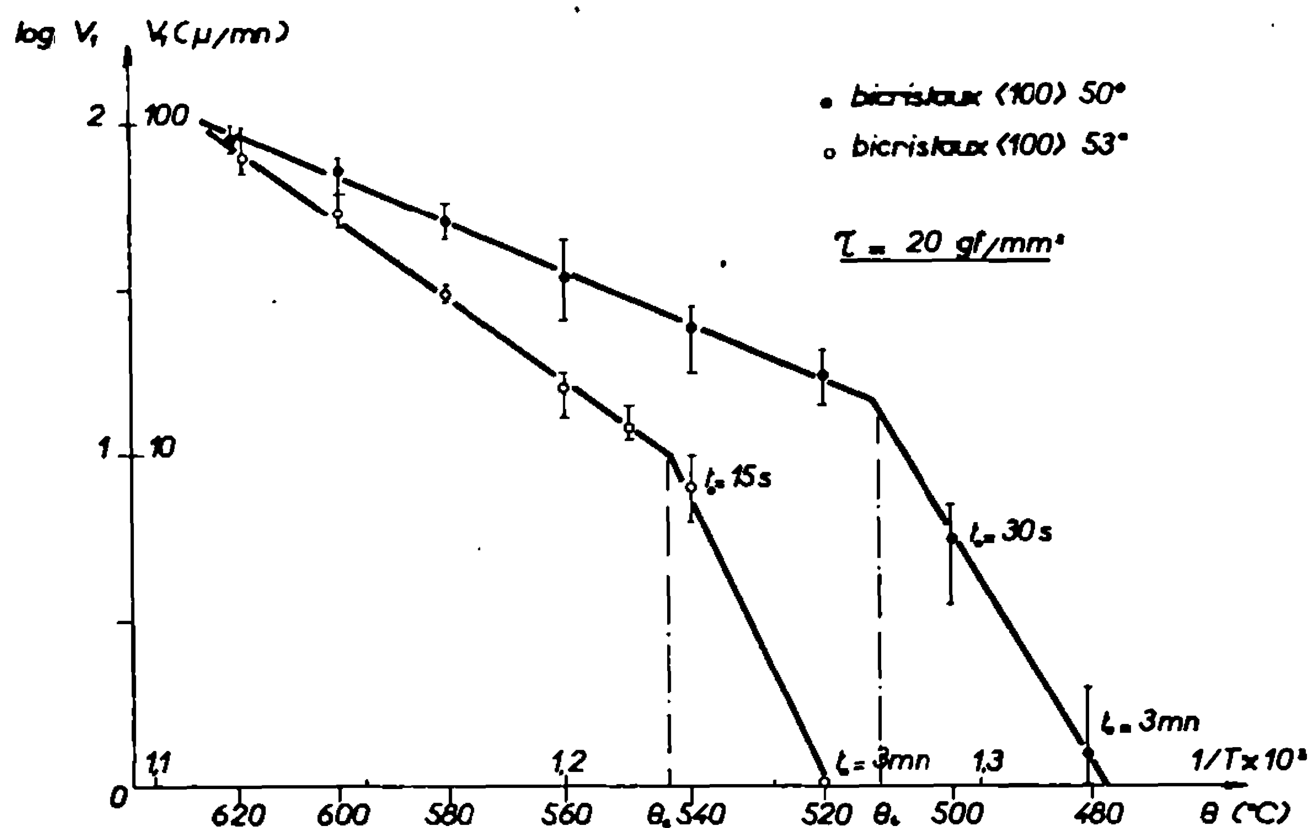


Fig. 3. — Influence de la température sur la vitesse initiale de fluage, sous la contrainte 20 gf/mm², pour des bicristaux désorientés de 50 et 53°.

il apparaît une contrainte critique de cisaillement τ_c, au-dessous de laquelle le fluage comporte une période d'incubation t_0. De la même façon, si la contrainte exercée est constante, on met en évidence une température critique θ_c, au-dessus de laquelle le fluage intercristallin démarre dès la mise en charge avec une vitesse appréciable.

La contrainte critique qui vient d'être définie est une fonction décroissante de la température (*fig.* 2). Pour un type de joint donné, la courbe $\tau_c(\theta)$

partage le plan (τ, θ) en deux zones : selon que le point représentatif des conditions expérimentales est situé au-dessous ou au-dessus de cette courbe, il existe ou non une période d'incubation. La figure 2 montre, en outre, que τ_c est très sensible à la désorientation, au voisinage d'orientations particulières comme la macle $\{013\}$ [1]; cette influence de la

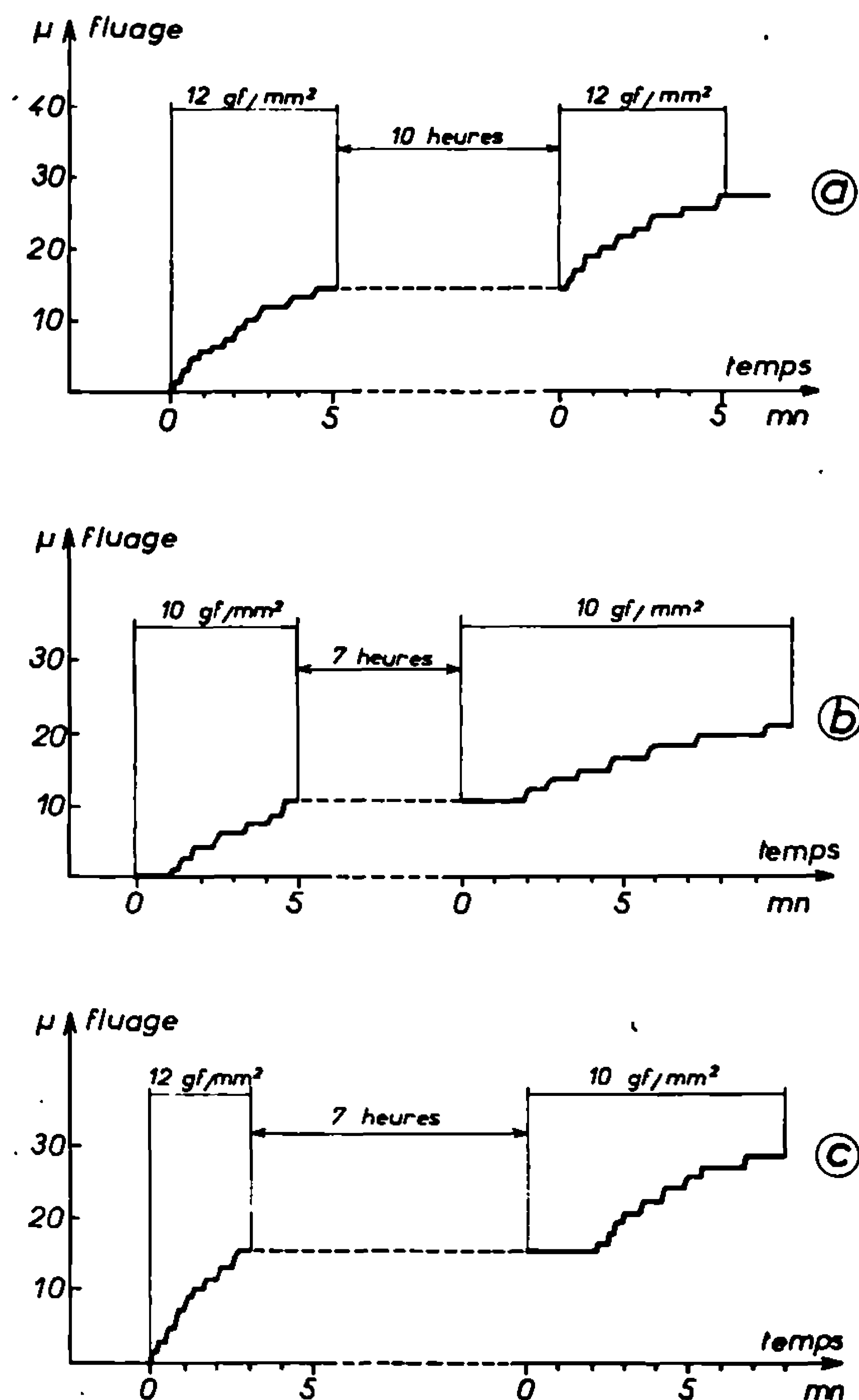


Fig. 4. — Fluages successifs à 600°C, séparés par un maintien en température, de bicristaux désorientés de 40°.

désorientation, bien marquée à température relativement basse, s'atténue quand la température approche du point de fusion. D'une manière plus générale, l'existence de t_0 et les conditions critiques sont liées à la structure du joint de grains; en particulier, l'influence de la pureté du métal de base est notable [2].

Les résultats concernant l'influence de la température sur la vitesse initiale, τ étant fixé, montrent que les mécanismes régissant le fluage intercristallin sont probablement différents selon que t_0 est nul ou non. Comme il ne nous était pas possible de déterminer la vitesse initiale avec une précision suffisante, nous avons pris en considération la vitesse moyenne

pendant 30 s après que le fluage ait débuté; elle est notée V_1. La figure 3, relative aux désorientations 50 et 53°, révèle que la variation de log V_1 en fonction de l'inverse de la température absolue est discontinue à la température θ_c, au-dessous de laquelle t_0 n'est pas nul. Donc, selon qu'il y a eu ou non une période d'incubation, le début du fluage intergranulaire obéit à des lois différentes.

L'existence de t_0 pourrait résulter d'une évolution structurale sans lien direct avec le phénomène de fluage : mise en solution de précipités, réarrangement de défauts réticulaires par exemple. Mais alors, la période d'incubation ne pourrait pas se reproduire sur une éprouvette donnée, lors de fluages successifs, dans les mêmes conditions. Or, précisément, on constate que t_0 est reproductible de cette manière (*fig.* 4). Tout d'abord, on peut s'assurer qu'un maintien suffisant en température, sous charge nulle, restaure le joint de grains vis-à-vis du phénomène de fluage, au cas où t_0 est nul : les deux courbes de fluage sont pratiquement superposables (*fig.* 4 *a*). Si l'on réalise la même expérience (*fig.* 4 *b*) en appliquant cette fois une contrainte plus faible que précédemment (10 gf/mm² au lieu de 12), le premier et le second fluages comportent des incubations de durées voisines : 1 et 1,5 mn respectivement. Enfin, nous avons d'abord provoqué un fluage avec une contrainte suffisante pour qu'il n'y ait pas d'incubation (12 gf/mm²), puis après un maintien en température sous charge nulle, nous avons appliqué une contrainte plus faible (10 gf/mm²) : le second fluage comporte alors une incubation de 2 mn (*fig.* 4 *c*).

La période d'incubation pouvant apparaître si une éprouvette, qui a déjà flué, se trouve maintenue en température sous charge nulle, nous sommes amenés à conclure que l'incubation, lorsqu'elle existe, est directement associée au phénomène de fluage intercristallin. Elle correspond alors à une évolution de la structure du joint provoquée essentiellement par l'application d'une contrainte et créant les conditions nécessaires au glissement.

Nous espérons pouvoir préciser prochainement la nature de chacun des deux mécanismes de fluage intergranulaire que nous venons de mettre en évidence et dont nous venons d'indiquer les caractéristiques principales.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) M. Biscondi et C. Goux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2806.
(2) M. Biscondi et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, (à paraître).
(3) F. N. Rhines, W. E. Bond et M. A. Kissel, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 48, 1956, p. 919.
(4) S. K. Tung et R. Maddin, *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.*, 209, 1957, p. 905.

*(Laboratoire de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.)*

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude d'un mécanisme de frottement intérieur dans les élinvars hypertrempés.* Note (*) de M. **Claude Oytana**, transmise par M. Louis Néel.

On observe un phénomène de relaxation mécanique sur les élinvars qui varie en fonction du traitement d'ajustement du coefficient thermoélastique.

Introduction. — Les élinvars sont des alliages à durcissement structural dont les composants de base sont : N_i : 33-40 %; C_2 : 7-12 %; C : 0,7 %; Fe : reste. Leur propriété pratique fondamentale est qu'après une hypertrempe sursaturant la maille en carbone il est possible, par traitement thermique, d'ajuster séparément leurs coefficients thermoélastiques à des valeurs faibles (de 0 à 10^{-5} par degré entre — 20 et + 80°C) avec une grande précision. L'utilisation qui en découle dans les bases de temps confère une grande importance à leur vieillissement et à leur frottement interne.

Étude expérimentale. — Nous mesurons le frottement interne de ces alliages entre la température ambiante et 500°C. Les échantillons travaillent à la torsion (un arbre central avec deux volants d'inertie oscillant en opposition). Les mesures sont effectuées par enregistrement du logarithme de l'amplitude avec le temps en amortissement libre. Avec un tel dispositif, on peut obtenir des facteurs de surtension de 3.10^5 pour des oscillateurs usinés dans des matériaux à faibles pertes internes et donc observer des phénomènes de faible amplitude. Les rayons X et le microscope métallographique montrent dans nos échantillons la présence de plaquettes de Cr_7C_3. L'hypertrempe n'est donc pas complète, mais la matrice est encore sursaturée en carbone, de nouvelles précipitations se formant par recuit.

Résultats. — Sur la figure 1, on a porté l'évolution du décrément logarithmique δ de l'un des échantillons étudiés (fréquence propre : 170 Hz) avec la température.

On peut y remarquer :

— une décroissance initiale. Elle est due au passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique (le point de Curie se situe aux alentours de 200°C) entraînant la disparition des amortissements d'origine magnétomécanique;

— une croissance monotone du frottement intérieur sur laquelle se superpose un pic dû à une relaxation.

On vérifie (*fig.* 2) que l'inverse de la température absolue pour laquelle on observe le maximum de δ varie linéairement avec le logarithme de la fréquence des oscillations mécaniques. Le pic d'amortissement est donc produit par un mécanisme suivant une loi d'Arrhenius à laquelle est associée une énergie d'activation $\Delta Q = 17,6$ kcal/moles.

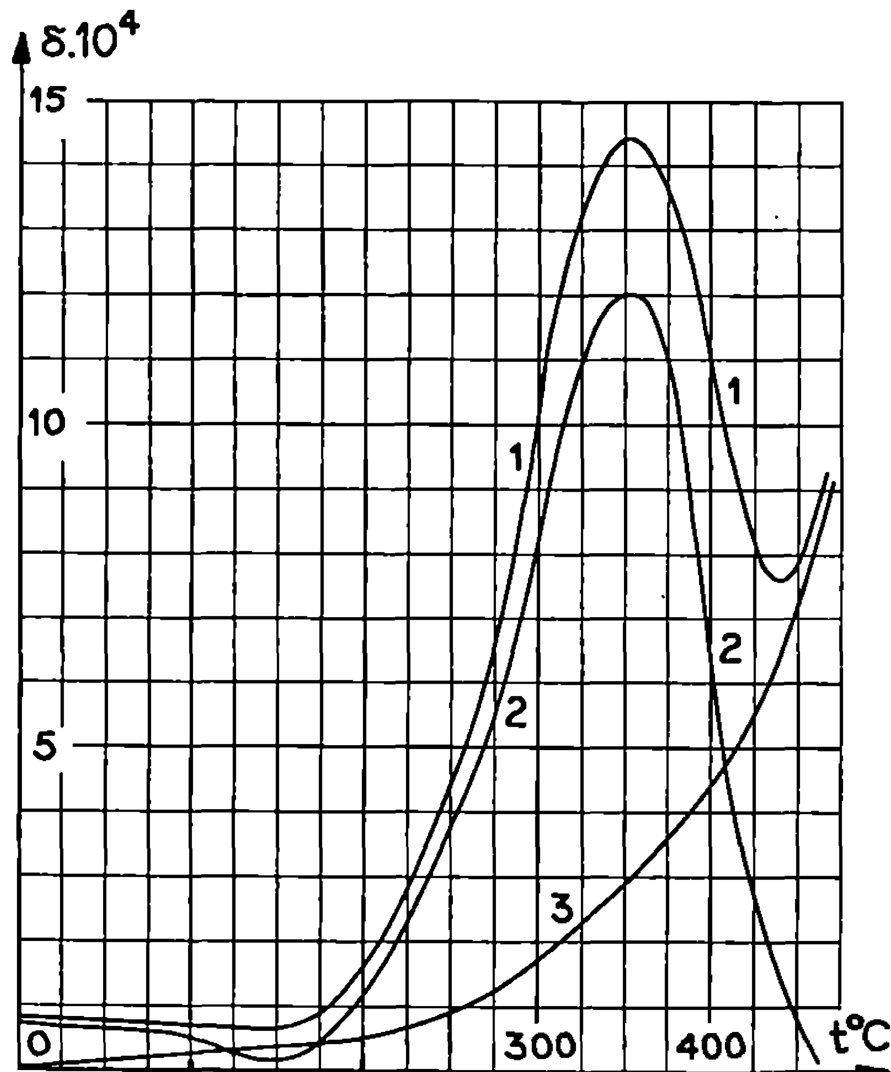


Fig. 1.

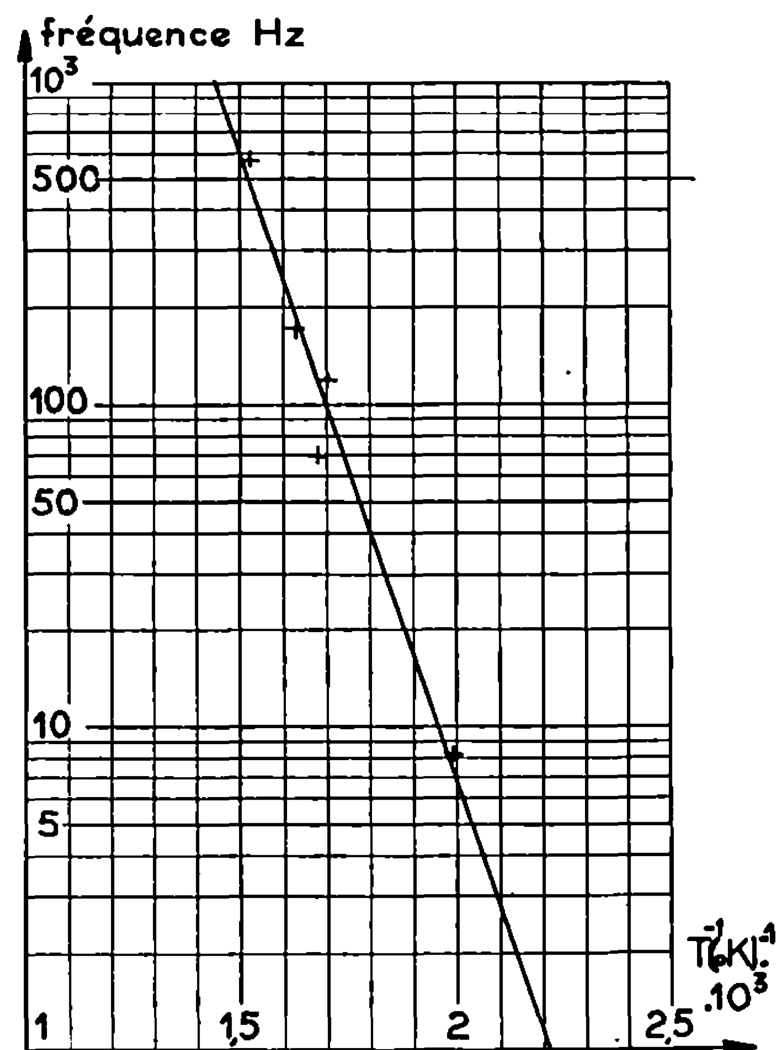


Fig. 2.

Fig. 1. — **1, courbe expérimentale; 2, courbe corrigée; 3, bruit de fond.**

Fig. 2. — ***f*, fréquence des vibrations de l'éprouvette; T, température du sommet du pic.**

Notons qu'une correction de la croissance monotone de δ sur laquelle se trouve le pic a dû être effectuée. Elle est rendue possible par le fait qu'un recuit prolongé à 700°C réduit considérablement le pic sans affecter les autres causes de frottement interne de façon notable.

Étude des résultats. — La hauteur du pic de relaxation varie :

1° Avec le traitement thermique (*fig.* 3).

Les traitements thermiques réalisés provoquent la précipitation des carbones en solution sous forme de carbures. La diminution du nombre d'atomes de carbone en solution est suivie par une diminution de l'amplitude de la relaxation, ce qui laisse supposer que celle-ci est liée à la présence du carbone dans l'austénite.

2° Avec la fréquence des oscillations de l'échantillon : elle est d'autant plus grande que la fréquence est faible (et donc que la température du maximum d'amortissement est faible) ce qui tend à indiquer que la relaxation pourrait être due à la remise en ordre de défauts ponctuels par les déformations (en particulier des atomes de carbone). Cependant,

la valeur trouvée (17,6 kcal/mole) de l'énergie d'activation est faible. Elle est confirmée par l'étude de la largeur du pic qui donne des valeurs comprises entre 13 et 15 kcal/mole (ce qui indique que le temps de relaxation n'est pas unique) et ne permet pas de conclure définitivement quant à l'origine du phénomène).

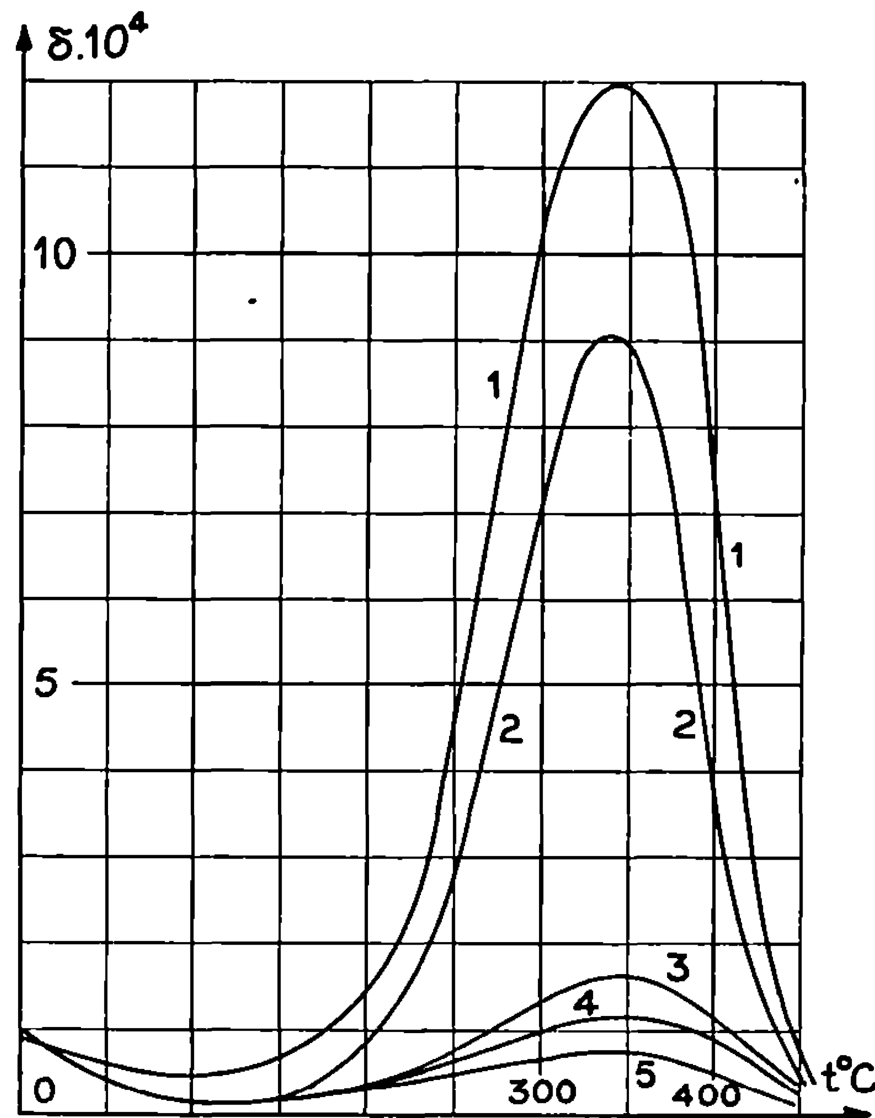


Fig. 3.

(1) sans traitement; (2) après 2 h à 450°C; (3) recuit 1 h à 700°C; (4) : (3) après un traitement à 450°; (5) après un second traitement à 450°C.

CONCLUSION. — L'étude de la hauteur du pic qu'il est possible de déplacer sur l'échelle des températures en travaillant à des fréquences variables constitue un moyen sensible d'évaluation du degré d'hypertrempe des alliages étudiés.

D'autre part, à 8 Hz par exemple, la hauteur du pic nous permet de déduire que $M_I - M_R/M_I = 2{,}5 . 10^{-3}$ où M_R est le module relaxé et M_I le module non relaxé (c'est celui qu'on obtient aux faibles températures).

Cet écart est masqué par les autres causes de variations du module élastique. Néanmoins, aux fréquences basses auxquelles sont souvent utilisés les élinvars, il apparaît que ce mécanisme va avoir une influence sur le coefficient thermoélastique du matériau. L'ajustement de ce coefficient par un traitement thermique peut alors s'expliquer, au moins en partie, par la variation considérable d'amplitude de cette relaxation.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(Laboratoire de Mécanique appliquée, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Besançon, route de Gray, La Bouloie, Besançon, Doubs.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure de la chaleur de formation du composé* FeSi *par calorimétrie de dissolution dans l'aluminium.* Note (*) de MM. **Bruno Jounel, Jean-Claude Mathieu** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures de chaleurs de dissolution dans l'aluminium, du fer, du silicium, et du composé défini FeSi, permettent de déterminer la chaleur de formation de ce dernier : —18,8 ± 0,9 kcal/mole à 293°K.

Les résultats rapportés dans la présente Note ont été obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits ([1]). Les jonctions du couple différentiel avec les appareils de mesure ont été introduites au cœur d'une boîte constituée de trois vases Dewar. La parfaite isothermicité ainsi obtenue et l'emploi d'amplificateurs et d'enregistreurs galvanométriques permettent de doubler la sensibilité de notre appareil. Afin d'assurer un bon transfert thermique, la cellule de mesure utilisée est constituée d'un cylindre de graphite dans lequel est enchâssé un creuset d'alumine recristallisée. Ce dernier élimine tout risque de carburation des métaux mis en jeu au cours des diverses mesures.

Le solvant est constitué de 2 à 3 at-g d'aluminium de pureté 99,99 %. Les étalonnages sont réalisés par additions de ce même élément, dont les variations d'enthalpie sont extraites de la compilation de Hultgren et coll. ([2]). Le fer électrolytique utilisé pour ces déterminations a été préalablement refondu sous vide par l'Institut de Recherches de la Sidérurgie française. L'oxygène contenu dans le produit ainsi obtenu (0,003 %) conduit à une erreur négligeable sur les quantités de chaleur mesurées. Il en est de même pour le silicium dont la teneur en oxygène, déterminée par fusion réductrice sous vide, ne dépasse pas 3.10^{-6}. Le composé défini FeSi a été élaboré et contrôlé par les soins de A. Ferrier ([3]). Ce produit, analysé par rayons X, contient 98,3 % de FeSi, le reste étant principalement formé de Fe_5Si_3. Cet écart à la stœchiométrie entraîne une erreur systématique inférieure à 2 % sur la détermination de la chaleur de dissolution de cet alliage.

Les quantités de chaleur, Q_1, mesurées lors de la dissolution du fer correspondent aux effets thermiques dégagés au cours des réactions ([4])



$$\langle Fe \rangle_{293^\circ K} + n\,(Al, Fe_x)_{971^\circ K} \rightarrow (n+1)\,(Al, Fe_{x'})_{971^\circ K},$$

dans lesquelles n représente le nombre d'atomes-grammes de métal solvant et x_{Fe} la fraction atomique de fer qui varie entre 0 et 0,006. En effet, au-delà de cette dernière valeur, la vitesse de dissolution du fer est trop faible pour que l'exploitation des thermogrammes soit suffisamment

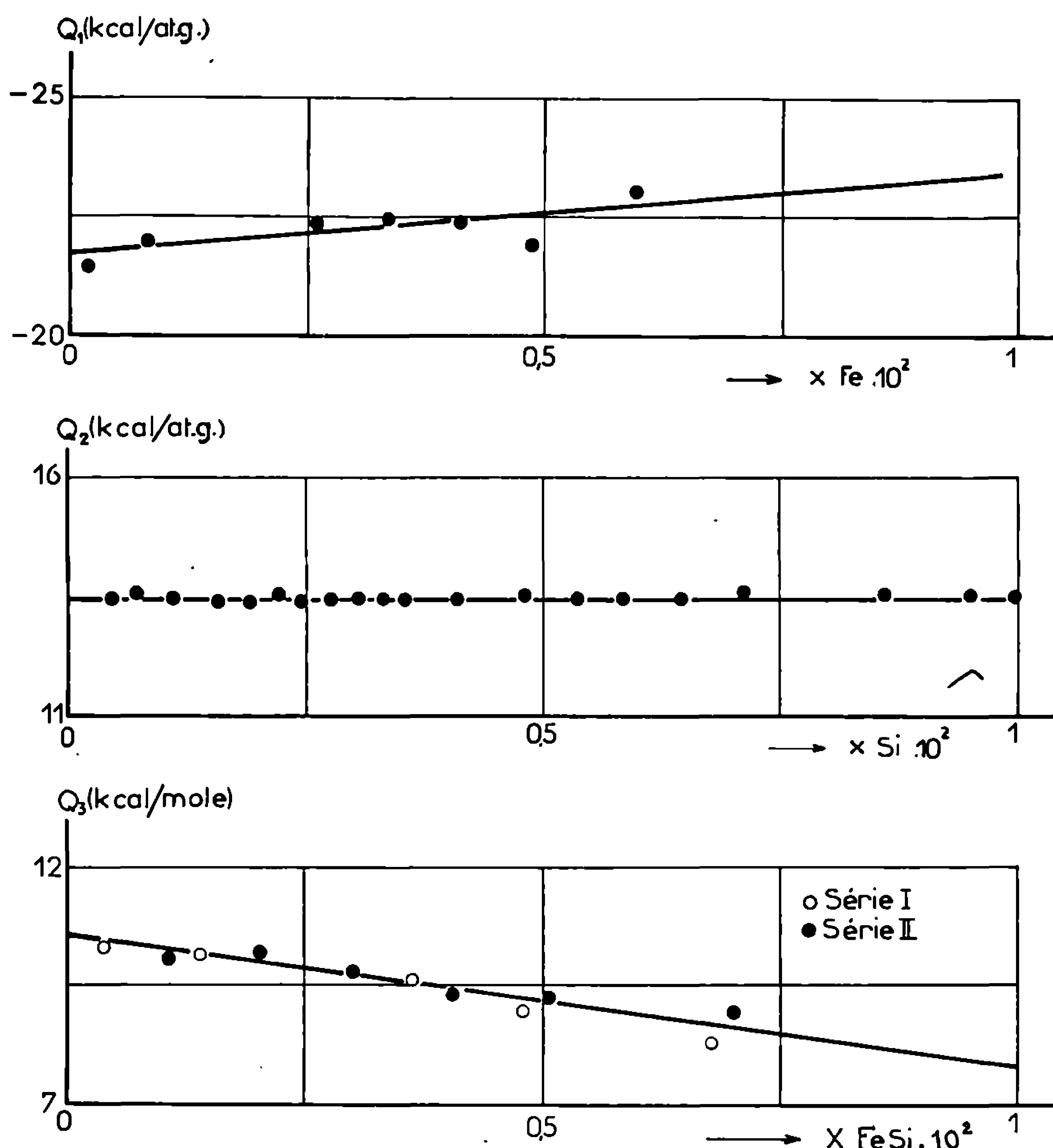


Fig. 1.

précise. Dans la gamme de concentration étudiée, les résultats expérimentaux, portés dans le tableau I, peuvent être représentés, avec un écart maximal de 3,3 % par la droite (*fig.* 1) d'équation

$$Q_1 \text{ (kcal/at-g)} = -21,70 - 170,35\, x_{Fe}$$

dont les coefficients sont obtenus par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU I.

$x_{Fe}.10^2$.	Q_1 (kcal/at-g).	$x_{Fe}.10^2$.	Q_1 (kcal/at-g).
0,0207	—21,48	0,4132	—22,34
0,0825	—21,98	0,4996	—21,95
0,2575	—22,36	0,5986	—23,01
0,3395	—22,48		

En ce qui concerne la dissolution du silicium, les effets thermiques mesurés, Q_2, se rapportent aux réactions



$$\langle \mathrm{Si} \rangle_{293^\circ\mathrm{K}} + n\,(\mathrm{Al},\ \mathrm{Si}_x)_{962^\circ\mathrm{K}} \rightarrow (n+1)\,(\mathrm{Al},\ \mathrm{Si}_{x'})_{962^\circ\mathrm{K}},$$

dans lesquelles la fraction atomique du silicium, x_{Si}, varie de 0 à 0,01.

A 962°K, le silicium se dissout instantanément dans l'aluminium. Les résultats expérimentaux, portés dans le tableau II, peuvent être

TABLEAU II.

$x_{Si}.10^2$.	Q_2 (kcal/at-g).	$x_{Si}.10^2$.	Q_2 (kcal/at-g).
0,018	13,41	0,357	13,50
0,049	13,36	0,419	13,47
0,077	13,60	0,480	13,55
0,111	13,45	0,535	13,50
0,154	13,32	0,587	13,46
0,194	13,43	0,649	13,49
0,220	13,57	0,721	13,59
0,245	13,39	0,793	13,45
0,277	13,46	0,867	13,52
0,306	13,46	0,951	13,53

TABLEAU III.

$x_{FeSi}.10^2$.	Q_3 (kcal/mole).	$x_{FeSi}.10^2$.	Q_3 (kcal/mole).
0,042	10,39	0,106	10,08
0,144	10,13	0,203	10,18
0,369	9,69	0,305	9,76
0,483	8,98	0,406	9,34
0,682	8,31	0,509	9,24
		0,713	8,95

représentés, avec un écart maximal de 1,5 %, par la droite (*fig.* 1) d'équation

$$Q_2\ (\mathrm{kcal/at\text{-}g}) = 13,43 + 10,98\,x_{Si}$$

obtenue par régression linéaire.

La dissolution du composé FeSi dans l'aluminium est réalisée selon la réaction



$$\langle \mathrm{FeSi} \rangle_{293^\circ\mathrm{K}} + n\,(\mathrm{Al},\ \mathrm{Fe}_x,\ \mathrm{Si}_x)_{971^\circ\mathrm{K}} \rightarrow (n+2)\,(\mathrm{Al},\ \mathrm{Fe}_{x'},\ \mathrm{Si}_{x'})_{971^\circ\mathrm{K}}$$

dans laquelle la fraction atomique du fer, x_{Fe}, varie de 0 à 0,07.

La vitesse de dissolution de FeSi, plus faible que celle du silicium, reste grande par rapport à celle du fer et conduit à des thermogrammes d'exploitation facile. Les quantités de chaleur, Q_3, mesurées lors de deux séries de dissolutions sont portées dans le tableau III. Elles peuvent être représentées avec un écart maximal de 2,5 % par la droite (*fig.* 1) d'équation

$$Q_3\,(\text{kcal/mole}) = 10{,}52 - 270{,}44\,x_{\text{FeSi}}$$

obtenue également par régression linéaire.

La chaleur de formation à 293°K du composé défini FeSi correspond à la variation d'enthalpie de la réaction



$$\langle \text{Fe} \rangle_{293^\circ\text{K}} + \langle \text{Si} \rangle_{293^\circ\text{K}} \rightarrow \langle \text{FeSi} \rangle_{293^\circ\text{K}}.$$

Après correction de température, cette grandeur thermodynamique peut être déduite des mesures précédentes en considérant nulles les fractions atomiques et molaires intervenant dans les expressions de Q_1, Q_2, Q_3. En effet, ce n'est qu'à dilution infinie que les interactions ternaires mises en jeu dans la dernière réaction sont annulées. La chaleur de formation du composé FeSi ainsi déterminée est de $-18{,}8 \pm 0{,}9$ kcal/mole. L'erreur affectant ce résultat est estimée en tenant compte des incertitudes de planimétrie, de l'écart à la stœchiométrie du composé FeSi et de la teneur en oxygène des éléments solutés. La chaleur de formation de FeSi ainsi obtenue est à comparer à celles mesurées par Körber (5) ($-19{,}2 \pm 2$ kcal/mole) d'une part et Gerassimov (6) ($-17{,}6 \pm 0{,}9$ kcal/mole) d'autre part.

L'accord entre notre résultat et ces déterminations est très satisfaisant, compte tenu de la diversité des trois méthodes utilisées. En effet la valeur de Gerassimov résulte d'une méthode électrochimique et celle de Körber d'une méthode calorimétrique entièrement indépendante de celle que nous proposons ici.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier, *Thermodynamics*, I, I. A. E. A. Vienne, 1966, p. 75.

(2) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, New-York, 1963.

(3) A. Ferrier et H. Jacobi, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1325.

(4) Les symboles utilisés ont été définis dans la Note : E. Bonnier, P. Desré et F. Durand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

(5) F. Körber et W. Oelsen, *Mitt. Kaiser Wilhem Inst. Eisenmetallforschung Düsseldorf*, 18, 1936, p. 109.

(6) R. A. Vecher, V. A. Gueïderikh et Ya. I. Gerassimov, *Thermodynamics*, I, I. A. E. A. Vienne, 1966, p. 171.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C.N.R.S., E.N.S.E.E.G.,*
18, *rue Hoche, Grenoble, Isère.*)

MACROMOLÉCULES. — *Étude par microscopie électronique de la polymérisation radiochimique de monocristaux de tétraoxane.* Note (*) de

M. CHRISTIAN CANNAVO, Mme JACQUELINE DESCHAMPS, MM. KOICHIRO HAYASHI et CLAUDE SELLA, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La polymérisation radiochimique à l'état solide de monocristaux de tétraoxane a été étudiée par microscopie et diffraction électroniques.

La technique de microfractographie sous vide à basse température a permis de suivre la formation du polymère à l'intérieur du cristal de monomère et son développement sous forme de systèmes de fibrilles orientées.

On sait que certains cristaux organiques comme l'acrylamide [1] ou le trioxane [2] donnent lieu après irradiation et recuit à un phénomène de postpolymérisation à l'état solide. Dans le cas du trioxane [3], l'étude aux rayons X révèle que le polymère formé est cristallin et s'oriente par rapport au réseau du cristal de monomère. Dans le cas de l'acrylamide, le polymère formé est amorphe [1] et les observations les plus intéressantes sur le développement du polymère dans le cristal de monomère sont données par la microscopie électronique [4].

Dans le cas du tétraoxane, objet du présent travail, les méthodes de répliques habituelles de la microscopie électronique ne peuvent être utilisées en raison de la solubilité du monomère dans tous les solvants usuels et sa sublimation très rapide à température ambiante lorsqu'il est placé sous vide. Il est donc nécessaire de faire appel à la technique de microfractographie à basse température décrite précédemment par l'un de nous [5].

1. ÉCHANTILLONS. — On a utilisé du tétraoxane recristallisé dans du chloroforme déshydraté ou cristallisé par sublimation. L'irradiation a été réalisée avec une source de ^{60}Co de 600 Ci. Certains échantillons ont reçu une dose de $6{,}7.10^4$ rd puis ont subi une postpolymérisation à 90°C, d'autres ont reçu une dose de 10^4 rd et ont subi ensuite une postpolymérisation à 76 ou 100°C. Les monocristaux étudiés se présentent sous forme d'aiguilles transparentes dont le diamètre est de l'ordre du millimètre et la longueur de l'ordre du centimètre, l'axe de ces aiguilles étant parallèle à l'axe [010] du réseau cristallin du monomère.

2. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *a. Étude de cassures transversales par microfractographie sous vide à basse température.* — Le cristal préalablement refroidi à la température de l'azote liquide est placé sous vide où il est maintenu à basse température, ce qui évite sa sublimation. On effectue alors la cassure du cristal suivant un plan perpendiculaire à l'axe [010], et l'on dépose aussitôt sur la surface de fracture

un film de carbone-platine. Dans le cas du monomère pur, la réplique est recueillie après dissolution du cristal dans le benzène. Lorsque le cristal est partiellement polymérisé, cette première dissolution éliminant uniquement le monomère est insuffisante car le polymère adhère fortement à la réplique. Il est nécessaire de procéder à la dissolution complète du polymère par un traitement dans l'aniline à 150°C pendant 30 mn. Après refroidissement, on ajoute du benzène dans l'aniline, ce qui facilite la récupération de la réplique.

Cette technique permet de constater que les cassures transversales de monocristaux de monomère pur présentent l'aspect habituel des surfaces de fractures cristallines avec leurs marches de clivage limitant des plans cristallographiques simples orientés parallèlement ou perpendiculairement à l'axe [010] du monocristal (*fig.* 1).

Dans le cas où le monocristal est légèrement polymérisé, la surface de fracture présente une morphologie générale similaire, sur laquelle on distingue (*fig.* 2) d'une part, sur les plans parallèles à l'axe [010] du cristal, des fibres qui se forment parallèlement à cet axe, d'autre part l'émergence de ces fibres sur les plans de fracture perpendiculaires à l'axe [010].

Une étude parallèle faite par diffraction de rayons X a permis de vérifier que l'axe [010] du cristal de monomère est perpendiculaire au plan de fracture, ce qui signifie que la réaction de polymérisation se développe parallèlement à l'axe [010] de ce cristal pour les taux de conversion considérés (inférieurs à 7 %).

L'examen des émergences des fibres, sur les cassures transversales, montre que la distribution de ces fibres est en général homogène; toutefois, il est possible d'observer des zones où la polymérisation est préférentielle sur des défauts du cristal de monomère (*fig.* 3) et inversement des zones où la polymérisation est retardée. Une étude statistique du diamètre des fibres a permis d'établir que leur distribution suit la loi normale :

	Taux de conversion.			
	0,7.	4.	0,5	1
Température de postpolymérisation (°C)	76	90	100	100
Dose (rd)	10^4	$6,7.10^4$	10^4	10^4
Diamètre des fibrilles (valeur moyenne) (Å)	850	700	1000	900
Écart-type réduit	7,3	2,7	12,8	4,5

Explication des Planches.

Fig. 1. — Tétraoxane. Cassure d'un cristal de monomère pur.

Fig. 2. — Cassure d'un cristal de tétraoxane polymérisé à 4 %. Dose : $6,7.10^4$ rd; température de postpolymérisation : 90°C.

Fig. 3. — Cassure transversale d'un cristal de tétraoxane polymérisé à 4 %. Dose : $6,7.10^4$ rd température de postpolymérisation : 90°C.

Fig. 4. — Cassure d'un cristal polymérisé à 0,5 %. Dose : 10^4 rd; température de postpolymérisation : 100°C.



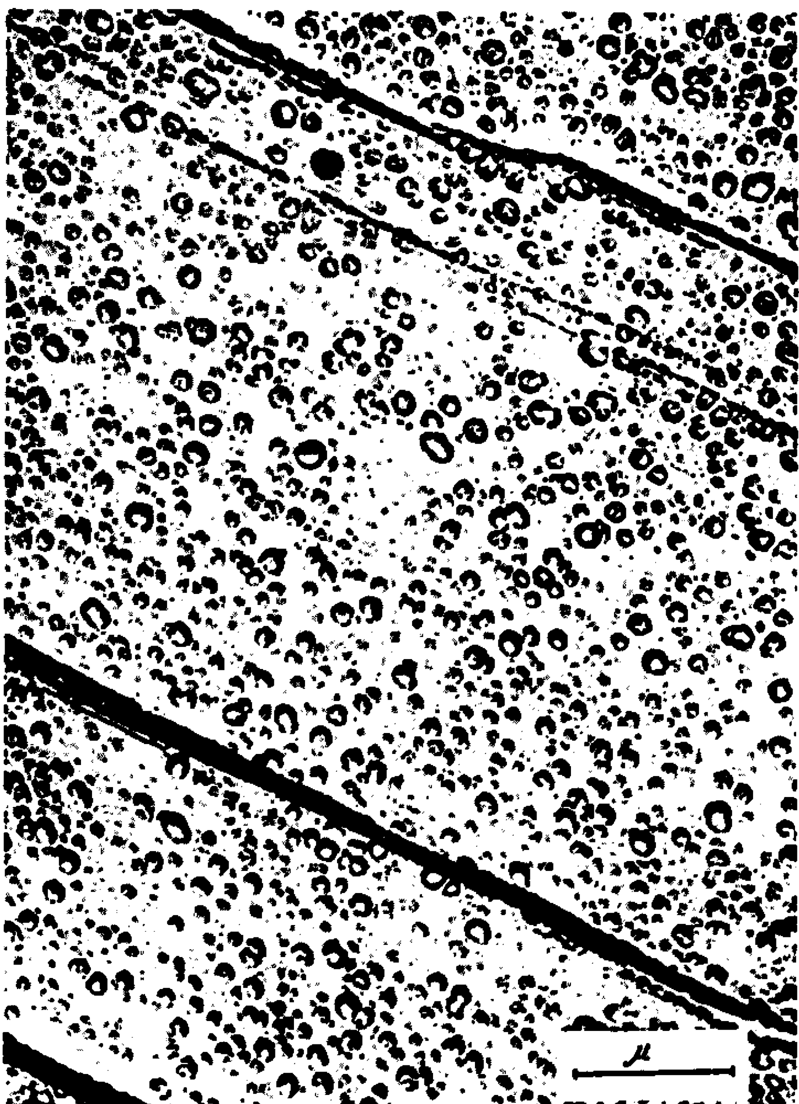
1



2



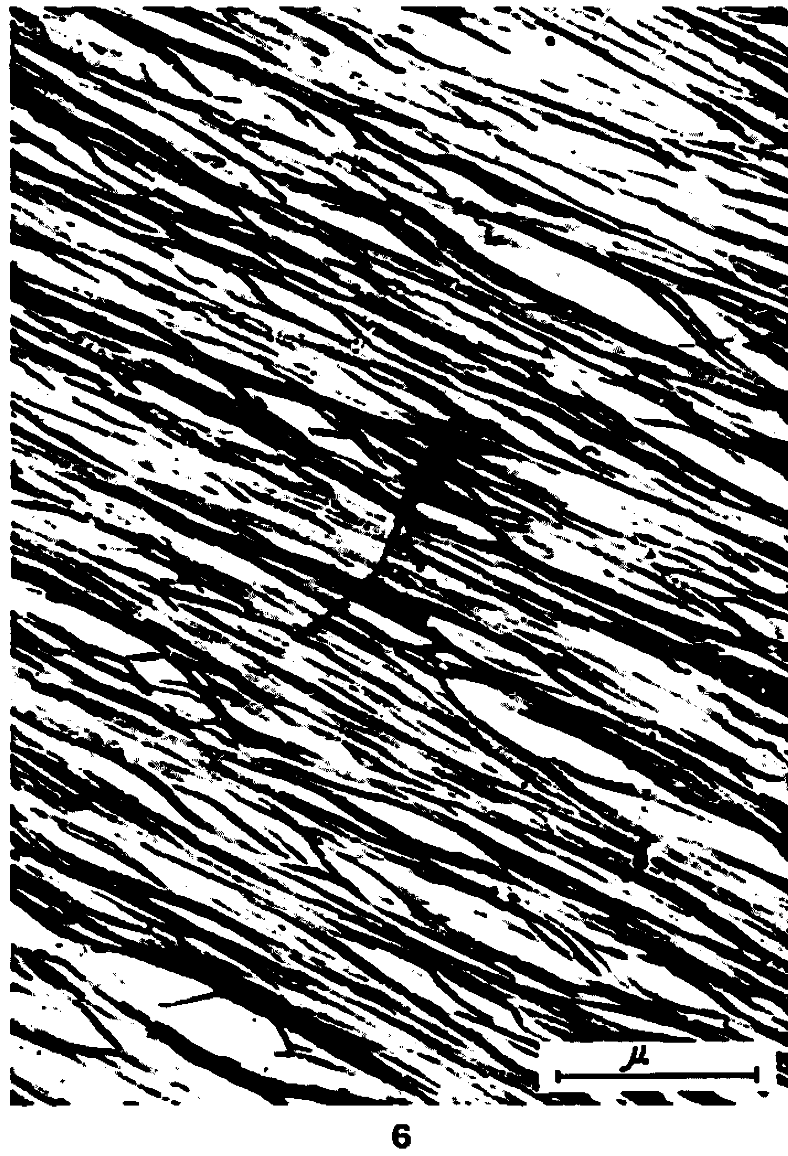
3



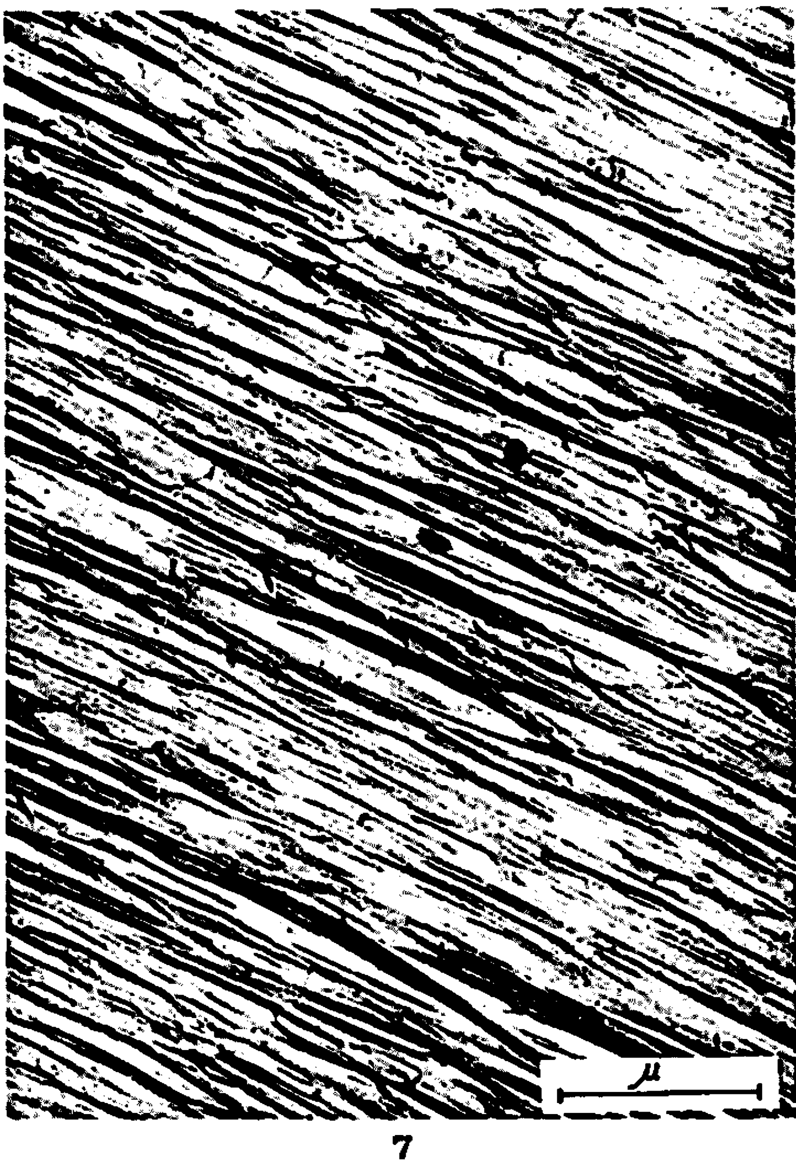
4



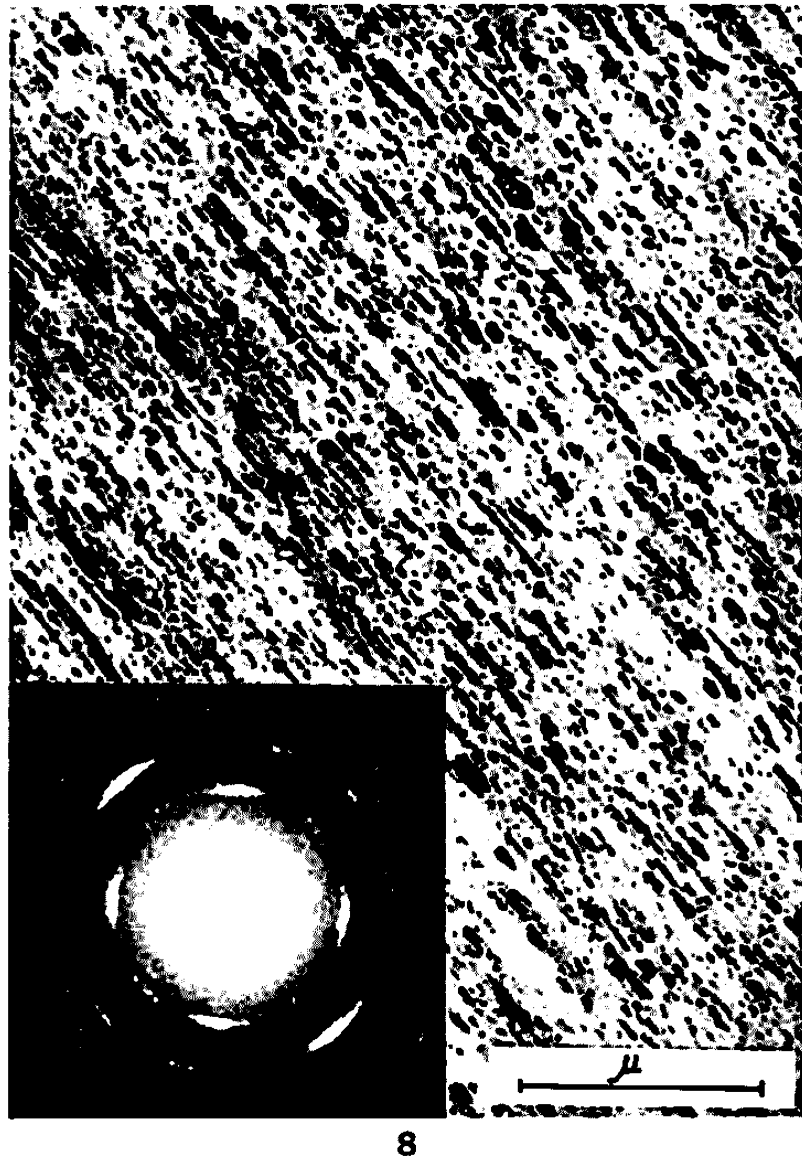
5



6



7



8

Fig. 5. — Réplique latérale d'un cristal de tétraoxane polymérisé à 0,5 %. Dose : 10^4 rd; température de postpolymérisation : 100°C.

Fig. 6 et 7. — Réplique latérale d'un cristal polymérisé à 6 % (*fig.* 6) et à 7 % (*fig.* 7). Dose : $6,7.10^4$ rd; température de postpolymérisation : 90°C.

Fig. 8. — Examen en microscopie et microdiffraction électroniques par transmission de fibres de polymère obtenues après sublimation d'un cristal de tétraoxane polymérisé à 4 %. Dose : $6,7.10^4$ rd; température de postpolymérisation : 90°C.

Cette distribution dépend de la température de postpolymérisation. Pour de faibles températures, la valeur moyenne et l'écart-type sont plus faibles que pour des températures de postpolymérisation plus élevées. Si le taux de conversion augmente, la taille moyenne varie peu, mais l'écart-type décroît notablement.

b. Étude de répliques latérales. — L'examen des surfaces latérales de cristaux polymérisés se fait à partir de répliques carbone-platine. Les cristaux sont placés à température ambiante sur un support rotatif permettant d'obtenir une réplique solide et continue.

Le vide nécessaire à l'évaporation du carbone est réalisé dans le minimum de temps (10 mn) de façon à limiter la sublimation du monomère.

On constate ainsi que les surfaces latérales présentent un aspect fibreux caractéristique du polymère, les fibres étant révélées grâce à une légère sublimation du monomère (*fig.* 5 à 7). Ces fibres ont une texture très lâche pour de faibles taux de conversion (*fig.* 5), plus compacte pour un taux moyen (*fig.* 6) et très serrée pour les taux les plus élevés (*fig.* 7). Elles sont orientées parallèlement à l'axe [010] du monomère et leurs diamètres latéraux ont des dimensions comparables à celles observées sur les fractures transversales (*fig.* 3 et 4).

3° Étude par microdiffraction électronique par transmission. — On utilise à cet effet de petits cristaux partiellement polymérisés et disposés sur une membrane de carbone. Le monomère est sublimé par un séjour prolongé sous vide. Le polymère ainsi isolé est examiné par transmission.

On retrouve l'aspect fibreux orienté (*fig.* 8) et l'on distingue en outre de nombreux cristaux allongés et plus sombres dont la nature et l'origine sont difficiles à préciser. Le diagramme de microdiffraction électronique du polymère cristallin est également orienté suivant l'axe des fibres (*fig.* 8). L'étude en diffraction électronique aux petits angles ne révèle aucune structure à grande échelle, ce qui indique que les macromolécules formées dans le cristal de monomère sont linéaires et ne présentent pas la configuration repliée observée dans le polymère massif après fusion et recristallisation, configuration donnant lieu à des phénomènes de diffraction à l'échelle de 100 à 200 Å.

Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus parallèlement au Japon (6) où notre méthode de microfractographie sous vide à basse température est appliquée à l'étude du trioxane. Dans ce cas, la sublimation du monomère étant plus importante que dans celui du tétraoxane, il a été nécessaire d'interposer un écran thermique entre le cristal et les électrodes de carbone dont le rayonnement accélère la sublimation superficielle de la fracture.

(*) Séance du 4 mars 1968.

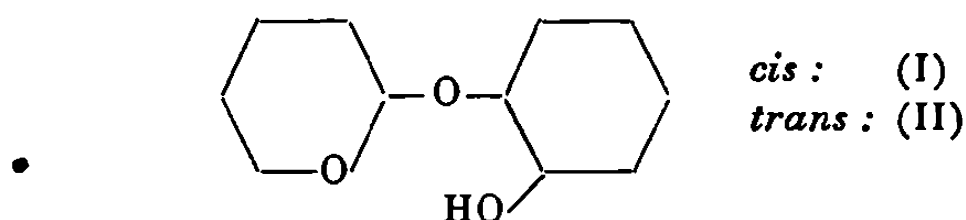
(1) T. A. Fadner et coll., *J. Polymer Sc.*, 37, 1959, p. 549; B. Baysal et coll., *Ibid.*, 44, 1960, p. 117.
(2) S. Okamura, K. Hayashi et Y. Kitanishi, *J. Polymer Sc.*, 58, 1962, p. 925.
(3) K. Hayashi, M. Nishii et S. Okamura, *J. Polymer Sc.*, C, n° 4, 1964, p. 839.
(4) C. Sella et J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1511.
(5) C. Sella et C. Spritzer, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 905.
(6) K. Sugihara, H. Washioka et M. Nishii, *J. Electronmicroscopy* (sous presse).

(C. S. et J. D. : *Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, Faculté des Sciences et C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*;
C. C. et K. H. : *C.E.A., Service de Physicochimie appliquée, Saclay, Essonne* et *Departement of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japon.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure secondaire des polysaccharides : mise en évidence, par spectroscopie infrarouge, d'une conformation doublement chélatée dans un acétal-diol.* Note (*) de M. Claude Quivoron, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude, par spectroscopie infrarouge, des liaisons hydrogène intramoléculaires dans un acétal-diol particulier permet de confirmer le modèle moléculaire antérieurement proposé pour les séquences cristallines de la cellulose.

1. Introduction. — L'examen direct, par spectroscopie infrarouge, des liaisons hydrogène responsables des conformations préférentiellement adoptées par les polysaccharides est un problème très complexe en raison des difficultés d'ordre expérimental liées au matériau macromoléculaire et des nombreuses liaisons hydrogène qu'il faut considérer simultanément. C'est pourquoi nous avons été amené à étudier isolément ces interactions hydrogène sur des molécules synthétiques plus simples qui peuvent être considérées comme une représentation partielle des séquences polyglucosidiques [(1), (2)]. C'est le cas, par exemple, des isomères *cis* et *trans* de l'(α-tétrahydropyrannyloxy)-2 cyclohexanol :



Nous avons ainsi proposé un modèle moléculaire pour la structure secondaire de la cellulose cristalline (2) qui fait intervenir la répétition stéréorégulière des liaisons hydrogène $(OH)_2$ ... atome d'oxygène pontal et $(OH)_{3'}$ ... O_5 (3).

2. Nature de l'acétal-diol étudié. — Afin de confirmer plus particulièrement le modèle proposé pour les chaînes cellulosiques, nous avons synthétisé l'[(α-hydroxy)-cyclohexyloxy]-2 tétrahydropyranne ol-3 [composé (III)] qui possède précisément les deux groupements hydroxyle aux sommets polyglucosidiques 2 et 3'.

Nous avons préparé au préalable l'époxy-2.3 tétrahydropyranne en solution chloroformique, par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur le dihydro-2.3 pyranne (4). Cette solution d'époxyde est ensuite traitée par l'isomère *trans* du cyclohexane diol-1.2, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique (5). On obtient un liquide extrêmement visqueux ($É_{0,03-0,04}$ 87-89°C cristallisant très difficilement.

Cet acétal-diol (III) n'a aucune action sur la liqueur de Fehling, ce qui ne serait pas le cas du composé résultant de l'ouverture inverse du cycle époxydique et qui, possédant un groupement hydroxyle hémi-acétal, serait en équilibre avec sa forme ouverte aldéhydique. On n'observe d'ailleurs aucune absorption infrarouge dans la région des vibrations de valence $\nu(C=O)$ (1700-1750 cm^{-1}).

3. Étude des liaisons hydrogène intramoléculaires. — Nous avons examiné les spectres infrarouges de solutions diluées du composé (III) dans le tétrachlorure de carbone (5.10^{-3} à 10^{-3} mole.l^{-1}), dans la région des vibrations de valence des liaisons O—H (3 400-3 650 cm^{-1}). Les résultats obtenus à 20°C sont rassemblés dans le tableau I qui contient également, dans un but comparatif, les données que nous avons antérieurement présentées [6] dans le cas des acétal-alcools (I) et (II).

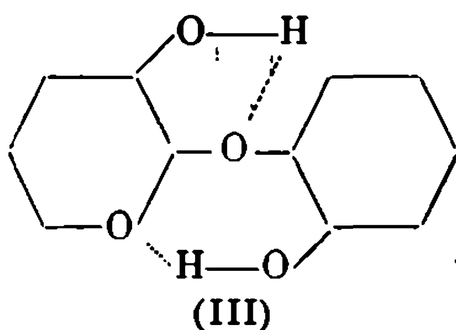
Tableau I.

Grandeur mesurée.	Acétal-alcool. (I).	(II).	(III).
Fréquences (cm^{-1})	3 633 (*) ([a])	3 633 (*) ([a])	3 633 (*) ([a])
	3 592	3 600	3 600
	–	–	3 590 ([b])
	3 435	3 433	3 462
$\Delta\nu$ (**) (cm^{-1})	41	33	33
	–	–	43
	198	200	171

([a]) Très faible épaulement.
([b]) Épaulement.
(*) La valeur 3 633 cm^{-1} est la valeur généralement attribuée à la vibration O—H libre d'une fonction alcool secondaire.
(**) $\Delta\nu$ représente la différence entre les fréquences des vibrations O—H libres et O—H liés.

La très faible intensité de la bande caractéristique des vibrations O—H libres montre que toutes les fonctions hydroxyle du produit (III) sont pratiquement engagées dans des liaisons hydrogène intramoléculaires.

4. Interprétations et conclusions. — Les études que nous avons effectuées antérieurement [6] concernant l'étroite dépendance entre la valeur prise par la grandeur $\Delta\nu$ et la taille du cycle formé par liaison hydrogène intramoléculaire permettent de montrer que l'acétal-diol (III) adopte, en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone, la conformation doublement chélatée suivante :



(III)

Les valeurs de $\Delta\nu$ de 33 et 43 cm^{-1} d'une part et de 171 cm^{-1} d'autre part sont attribuables aux vibrateurs O—H engagés respectivement dans les chélations pentagonale et heptagonale.

L'existence d'une double valeur de $\Delta\nu$ relative aux formes cyclisées pentagonales est due vraisemblablement à la position *trans* ($\Delta\nu = 33\ cm^{-1}$) ou *cis* (43 cm^{-1}) du groupement hydroxyle tétrahydropyrannique par rapport à la liaison C—O pontale. Il ne nous a pas été possible jusqu'ici de séparer ces deux isomères par chromatographie.

La mise en évidence de ces deux liaisons hydrogène intramoléculaires analogues, d'un point de vue géométrique, aux chélations polyglucosidiques $(OH)_2$ ... atome d'oxygène pontal et $(OH)_{3'}$ ... O_5 peut donc être considérée comme une justification supplémentaire du modèle moléculaire antérieurement proposé pour les séquences cristallines de la cellulose.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) C. Quivoron, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1965.

(2) (*a*) C. Quivoron et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1223; (*b*) C. Quivoron, J. Néel et G. Champetier, *Cellulose Chem. and Techn.*, 1, 1967, p. 3.

(3) Pour les notations se reporter à la figure 12 de la référence (2a).

(4) C. D. Hurd et O. E. Edwards, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 680; M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1401.

(5) C. O. Guss, R. Rosenthal et R. F. Brown, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 909.

(6) C. Quivoron et J. Néel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1399; *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1210.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S.,
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de quelques systèmes oxydoréducteurs de la parabenzoquinone dans le diméthylformamide.* Note (*) de Mme **Georgette Demange-Guérin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les systèmes oxydoréducteurs de la parabenzoquinone sont étudiés par voltampérométrie à l'électrode de platine platiné et à l'électrode à gouttes de mercure. L'influence du pH sur la stabilité des différentes espèces dans le diméthylformamide est examinée.

Wawzonek et coll. [1], Peover et Davies [2] ont réduit la parabenzoquinone (Q) par polarographie dans le diméthylformamide (DMF). L'étude du radical Q^- rencontré au cours de la réduction a également été effectuée dans différents milieux non aqueux, par résonance paramagnétique électronique [3] et spectrographie ultraviolette et visible [[4], [5]].

La connaissance du pK de tampons acides-bases dans le DMF [[6], [7], [8]] permet maintenant de faire varier le pH de manière continue entre 0 et 15. On peut par ailleurs, atteindre des milieux plus basiques (pH $\simeq$ 20) à l'aide du couple H_2O/HO^-.

Le but de cette étude est de mettre en évidence les différents degrés d'oxydation de la quinone Q : le radical Q^-, le dianion Q^{2-} susceptible de capter un premier proton pour donner HQ^-, forme monoacide de l'hydroquinone, et un deuxième proton pour donner H_2Q : hydroquinone.

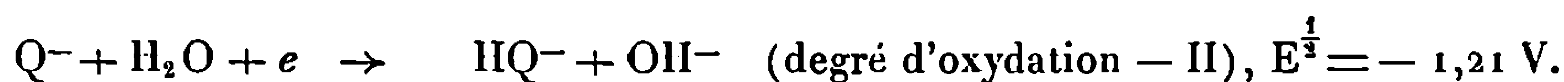
Nous emploierons les méthodes suivantes : voltampérométrie aux électrodes de platine platiné, platine poli, et à gouttes de mercure; coulométrie et titrages potentiométriques à l'aide d'une électrode de verre à remplissage de DMF.

1. Réactions d'oxydoréduction. — En milieu neutre non tamponné, la réduction de la quinone par polarographie, a lieu suivant deux vagues monoélectroniques, comme le montrent les résultats antérieurs [[1], [2]]. La première vague cathodique correspond à la réduction de la quinone :



$$Q + e \rightleftharpoons Q^- \quad (\text{degré d'oxydation} - 1) \qquad \text{avec} \quad E^{\frac{1}{2}} = -0{,}44\ \text{V},$$

la deuxième vague correspond à la réduction du radical



$$Q^- + H_2O + e \rightarrow HQ^- + OH^- \quad (\text{degré d'oxydation} - \text{II}),\ E^{\frac{1}{2}} = -1{,}21\ \text{V}.$$

Sur platine platiné, il n'y a pas de seconde vague. En effet, HQ^- réagit sur le cation NR_4^+ du sel d'ammonium quaternaire employé comme électrolyte support, et forme un précipité de $HQNR_4 \downarrow$ qui se dépose sur l'électrode, empêchant la réaction de se poursuivre.

Les deux étapes de réduction de Q conduisent donc au radical Q (— I) et au dianion Q (— II).

Inversement on peut passer du degré d'oxydation — II au degré o par oxydation d'une solution de dianion Q^{2-}. Cette solution est obtenue en mettant de l'hydroquinone en présence d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire (pH 20). Sur platine platiné, les réactions suivantes ont lieu :



$$Q^{2-} - e \rightarrow Q^{-}, \quad \text{avec} \quad E^{\frac{1}{2}} = -1{,}07\ \text{V}$$

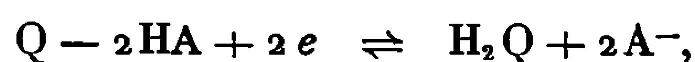
et



$$Q^{-} - e \rightarrow Q, \quad \text{avec} \quad E^{\frac{1}{2}} = -0{,}43\ \text{V}.$$

2. Réactions acides-bases. — Nous avons ensuite précisé l'influence du pH sur les deux étapes de réduction de la quinone : Q^{-} et Q^{2-}.

a. Le radical Q^{-} ne capte pas de proton en milieu acide; il se dismute en Q et H_2Q. La réduction de la quinone en milieu acide correspond donc à une vague biélectronique que nous décrivons par la réaction globale



$$Q - 2\text{HA} + 2e \rightleftharpoons H_2Q + 2A^{-},$$

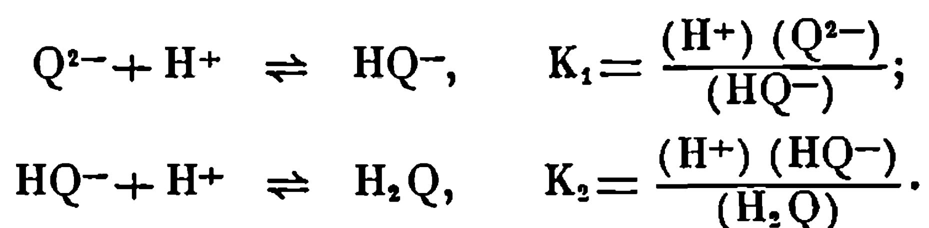
HA et A^{-} représentant l'acide et la base du tampon envisagé. Les différents résultats figurent dans le tableau I.

Tableau I.

Milieu.	pHS+ du milieu.	pK ou $pHS^{+}_{1/2}$ du tampon.	Électrode indicatrice.	$E_{1/2}$ (volt) référence Ag/AgCl.	Pente de la transformée logarithmique (volt/décade).
Acide perchlorique	1	Acide fort	Pt platiné	+0,14	0,14
	1,3	»	»	0,11	0,135
	1,7	»	»	0,09	–
Dinitro-2.6 phénol/ dinitro-2.6 phénate	5,7	5,9	»	—0,06	0,11
	6,5	–	»	—0,09	0,11
Acide dichloroacétique/ dichloroacétate	6,5	7,4	»	—0,15	0,12
	6,7 (*)	–	»	—0,18	0,10
	6,9	–	»	—0,165	0,11
	7,35 (*)	–	»	—0,23	0,11
	7,4	–	»	—0,19	0,10
Acide *o*-chlorobenzoïque/ *o*-chlorobenzoate	9,8	10,6	»	—0,27	0,085
	10,4	–	»	—0,28	0,076
Acide monochloroacétique/ monochloroacétate	9,6	9,4	»	—0,27	0,080
Acide benzoïque/benzoate.	10,6	11,4	»	—0,29	0,075
	11,2	–	»	—0,32	0,068
Acide acétique/acétate	13	13,4	»	—0,39	0,082
Acide perchlorique	1	–	Pt poli	—0,12	0,15
	1,7	–	Hg	+0,08	0,10

(*) Électrode non anodisée avant le tracé de la courbe.
La réaction électrochimique envisagée est la suivante : $Q + 2\text{HA} + 2e \rightleftharpoons H_2Q + 2A^{-}$
Électrolyte indifférent : perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M.

b. Le dianion Q^{2-} réagit avec les protons suivant les réactions successives :



$$Q^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HQ^-, \quad K_1 = \frac{(H^+)(Q^{2-})}{(HQ^-)};$$

$$HQ^- + H^+ \rightleftharpoons H_2Q, \quad K_2 = \frac{(H^+)(HQ^-)}{(H_2Q)}.$$

pK_1 et pK_2 ont été déterminés par potentiométrie à l'électrode de verre. Nous avons trouvé $pK_2 = 15,5$; $pK_1 > 16$.

En présence d'un électrolyte indifférent du type sel de tétrabutylammonium, la forme monoacide de l'hydroquinone HQ^- précipite à l'état de sel d'ammonium quaternaire $HQNBu_4 \downarrow$, dont nous avons déterminé le produit de solubilité $s = (HQ^-)(NBu_4^+) = 10^{-4,5}$.

CONCLUSION. — Dans le DMF, la parabenzoquinone présente trois degrés d'oxydation : Q, le radical Q (— I) et le dianion Q (— II). Suivant la valeur de pH, Q (— II) peut exister sous la forme Q^{2-}, HQ^- ou H_2Q. En présence de sel d'ammonium quaternaire HQ^- précipite à l'état de $\downarrow HQNBu_4$. En milieu acide, le radical se dismute en quinone et hydroquinone.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) S. WAWZONEK, R. BERKEY, E. N. BLAHA et M. E. RUNNER, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 456.

(2) M. E. PEOVER et J. D. DAVIES, *J. Electroanal. Chem.*, 6, n° 1 1963, p. 46.

(3) E. W. STONE et A. H. MAKI, *J. Chim. Phys.*, 36, 1960, p. 1944.

(4) H. DIELLER, M. EIGEN et P. MATTHIES, *Z. Elektrochem.*, 65, 1961, p. 634.

(5) Y. HARADA, *Mol. Phys.*, 8, n° 3, 1964, p. 273.

(6) B. W. CLARE, D. COOK, E. C. F. KO, Y. C. MAC et A. J. PARKER, *J. Amer. Chem Soc.*, 88, n° 3, 1966, p. 1911.

(7) J. JUILLARD, *J. Chim. Phys.*, 63, n° 9, 1966, p. 1190.

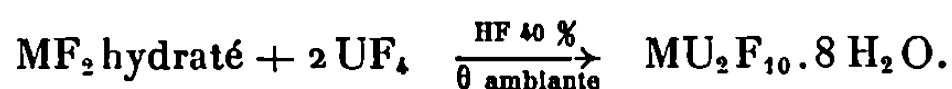
(8) G. DEMANGE-GUÉRIN et J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3277 et Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de complexes hydratés à partir de fluorures d'uranium* (IV) *et* (V), *et de difluorures hydratés de cobalt, nickel et cuivre.* Note (*) de M. **François Montoloy**, Mlle **Simone Maraval** et M. **Michel Capestan**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur les réactions entre fluorures de métaux divalents et fluorures d'uranium, nous avons été conduits à étudier les réactions d'UF_4 et UF_5 avec $CoF_2.4\,H_2O$, $NiF_2.4\,H_2O$ et $CuF_2.2\,H_2O$ en milieu fluorhydrique. Nous avons ainsi obtenu des complexes correspondants aux formules : $MU_2F_{10}.8\,H_2O$ et $MU_2F_{12}.4\,H_2O$.

Complexes d'uranium (IV) $MU_2F_{10}.8H_2O$, (M = Co, Ni, Cu). — *Préparation.* — Deux solutions saturées d'UF_4 et de difluorure métallique hydraté dans HF 40 % sont mélangées à température ambiante. Au bout d'un temps variant de quelques heures à quelques jours, il apparaît un précipité peu abondant, produit de la réaction



$$MF_2\,\text{hydraté} + 2\,UF_4 \xrightarrow[\theta\ \text{ambiante}]{\text{HF 40 \%}} MU_2F_{10}.8\,H_2O.$$

Le tableau I donne les résultats des analyses chimiques effectuées sur ces produits :

Tableau I.

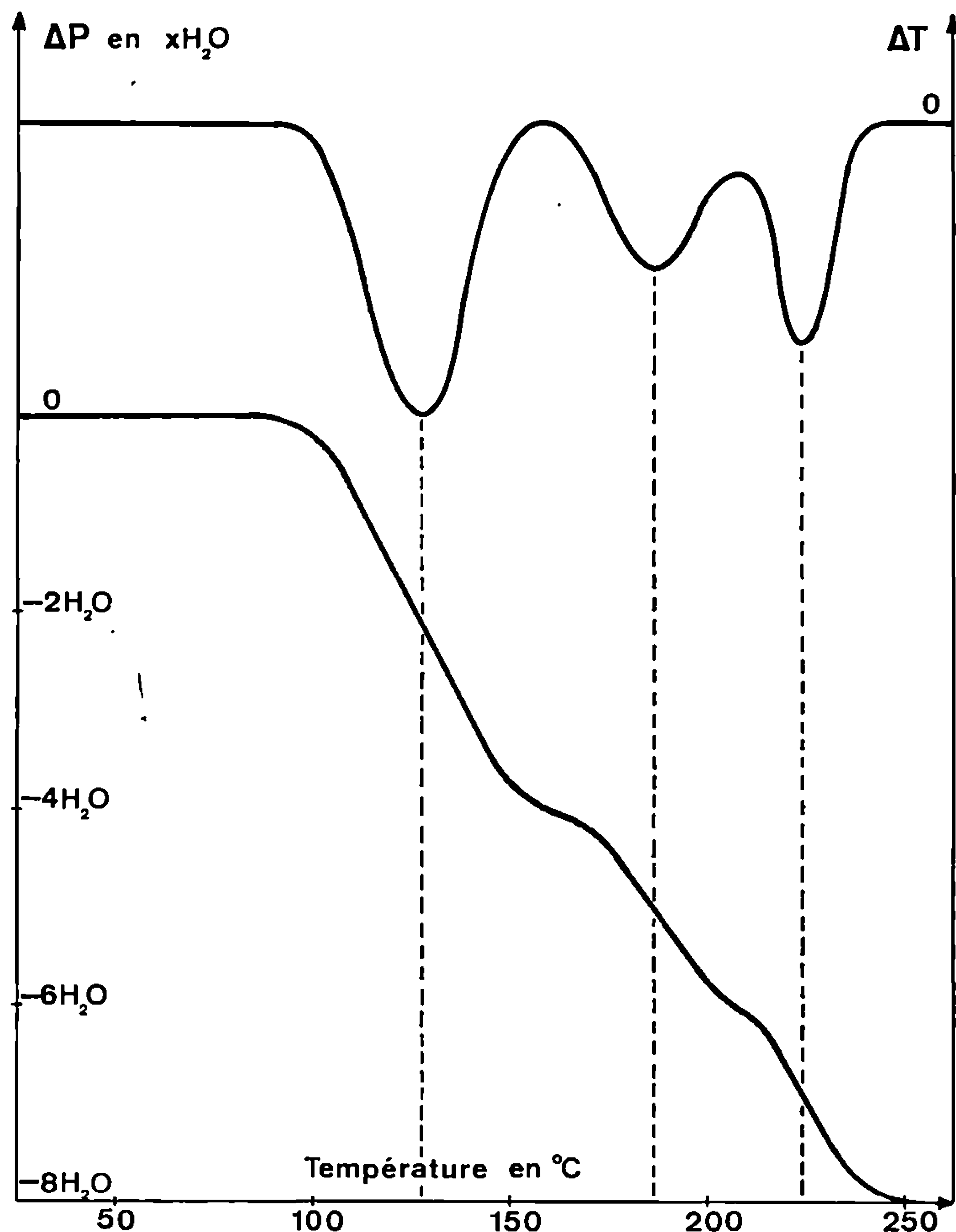
Produits.		Teneurs pondérales (%). M.	U.	F.
$CoU_2F_{10}.8\,H_2O$	Teneurs théoriques...	6,8	54,8	21,9
	» trouvées....	–	55,3 ± 1,5	22,5 ± 1,0
$NiU_2F_{10}.8\,H_2O$	Teneurs théoriques...	6,75	54,8	21,9
	» trouvées....	6,7 ± 0,2	54,0 ± 1,4	22,0 ± 0,9
$CuU_2F_{10}.8\,H_2O$	Teneurs théoriques...	7,3	54,5	21,7
	» trouvées....	7,2 ± 0,3	55,4 ± 2,0	21,8 ± 0,9

L'eau est mise en évidence dans les spectres d'absorption infrarouge par une bande large à 3 380 cm^{-1} et par une bande étroite à 1640 cm^{-1}. Malheureusement ces produits étant insolubles dans le mélange pyridine + SO_2 + I_2, et faute d'avoir trouvé un solvant adéquat, il n'a pas été possible de doser l'eau par la méthode classique de Karl Fischer.

Cristallographie. — Les produits cristallisent sous forme de petites plaquettes monocristallines, ce qui a permis de déterminer leurs mailles et d'indexer les spectres Debye-Scherrer ([1]). La connaissance du volume des mailles et les mesures de densités ont confirmé la présence de 8 molécules d'H_2O par formule unité, à 0,25 H_2O près.

Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques. — Le départ de l'eau sous l'effet de la chaleur s'effectue par étapes correspondant vraisemblablement à des hydrates inférieurs (voir *figure* et tableau II).

La déshydratation entraîne la rupture du complexe. Les spectres Debye-Scherrer des produits déshydratés montrent, en effet, la présence d'UF_4 mal cristallisé. Le fluorure métallique n'est pas décelé du fait de son faible pourcentage dans le produit et du facteur de diffusion prépondérant de l'uranium.



A. T. D.-A. T. G. sur $CoU_2F_{10}.8\,H_2O$.
Prise d'essai : $\simeq$ 100 mg; atmosphère d'azote sec; débit : 6 l/h;
sensibilité pour les A. T. D. : 100 μV; sensibilité pour les A. T. G. : 0,1 mg.

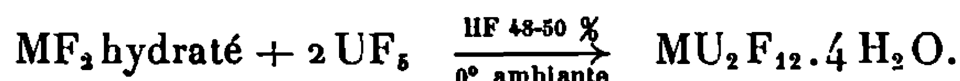
Une étude de la décomposition thermique de ces produits, par spectrographe à « temps de vol », a montré qu'ils perdent en plus de l'eau une quantité négligeable de HF. Ceci a d'ailleurs été vérifié par analyse chimique des gaz dégagés : les quantités de fluor trouvées varient de 0,1 à 0,4 %.

Complexes de l'uranium (V) $MU_2F_{12}.4H_2O$ (M = Co, Ni, Cu). — *Préparation.* — Une solution d'UF_6 dans HF 48-50 %, préparée suivant la méthode de Asprey et Penneman [2] et une solution de difluorure métallique hydraté dans HF de même concentration sont mélangées à tempé-

TABLEAU II.

Produits.	Pics endothermiques température (°C).	Perte de poids observée (%).	Perte de poids théorique (%). $\rightarrow - x H_2O$.
$CoU_2F_{10}.8H_2O$	126 ± 5	$8,2 \pm 0,2$	$8,28 \rightarrow -4 H_2O$
	186 ± 6	$4,3 \pm 0,1$	$4,14 \rightarrow -2 H_2O$
	224 ± 2	$4,1 \pm 0,1$	$4,14 \rightarrow -2 H_2O$
		$16,6 \pm 0,4$	$16,56 \rightarrow -8 H_2O$
$NiU_2F_{10}.8H_2O$	139 ± 4	$8,4 \pm 0,2$	$8,29 \rightarrow -4 H_2O$
	235 ± 2 267 ± 2	$8,5 \pm 0,3$	$8,29 \rightarrow -4 H_2O$
		$16,9 \pm 0,5$	$16,58 \rightarrow -8 H_2O$
$CuU_2F_{10}.8H_2O$	127 ± 4	$8,3 \pm 0,3$	$8,24 \rightarrow -4 H_2O$
	216 ± 4	$7,7 \pm 0,5$	$8,24 \rightarrow -4 H_2O$
		$16,0 \pm 0,8$	$16,48 \rightarrow -8 H_2O$

rature ambiante. Il apparaît presque immédiatement un précipité assez abondant, produit de la réaction :



$$MF_2 \text{ hydraté} + 2\,UF_6 \xrightarrow[0^\circ \text{ ambiante}]{\text{HF } 48\text{-}50\ \%} MU_2F_{12}.4\,H_2O.$$

Seuls des spectres Debye-Scherrer, des spectres d'absorption infrarouge et des analyses chimiques ont été effectués jusqu'à présent sur ces produits. Les analyses de fluor, d'uranium (IV), d'uranium total et des cations Co, Ni et Cu nous permettent d'écrire les formules : $CoU_2F_{12}.4H_2O$, $NiU_2F_{12}.4H_2O$ et $CuU_2F_{12}.4H_2O$. La présence d'eau a été vérifiée par spectrographie infrarouge. Le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer ne peut être utilisé pour les mêmes raisons que dans le cas des complexes de l'uranium (IV). Les $4H_2O$ par formule unité ne sont obtenues que par différence, ce qui demande donc confirmation. L'analogie de leurs spectres Debye-Scherrer permet de penser que ces trois complexes sont isotypes.

Nous poursuivons, à l'heure actuelle, l'étude de l'ensemble de ces complexes et plus particulièrement des produits intermédiaires de déshydratation.

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de Mme C. Makram pour les analyses chimiques, de Mme P. Charpin pour les diagrammes de rayons X, de Mlle N. Roux pour les A. T. D.-A. T. G. et de M. Cauchetier pour les mesures sur spectrographe à « temps de vol ».

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) Mme P. Charpin, F. Montoloy et Mme M. Nierlich, *Comptes rendus* (à paraître).
(2) L. B. Asprey et R. A. Penneman, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 727.

(*Département de Physicochimie,*
Service d'Étude des Barrières et de l'Hexafluorure d'Uranium, E. S. U.,
Laboratoire Corrosion du Groupe C. F. M.,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne*
et *Laboratoire de Chimie minérale II, Faculté des Sciences,*
17, *rue Paul-Collomb, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation d'une solution solide d'hexahydroxystannates de cadmium et de magnésium.* Note (*) de Mmes CLAUDE LÉVY-CLÉMENT, IRÈNE MORGENSTERN-BADARAU, MM. YVES BILLIET et ANDRÉ MICHEL, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des hydroxydes mixtes d'étain et d'un métal bivalent qui ont fait l'objet de travaux antérieurs [(1), (2), (3)], nous a permis de mettre au point une méthode de préparation par « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène » : l'emploi d'une telle méthode de précipitation pour la synthèse d'hydroxydes mixtes est rendue possible, grâce à la formation préalable et indispensable de complexes stables, dans lesquels sont engagés les cations divalents, en respectant certaines conditions [(4), (5)].

L'application de cette méthode à la formation de solution solide entre deux hydroxydes mixtes, révèle des difficultés qui ont été résolues jusqu'à présent pour deux exemples différents : la formation de solutions solides d'hydroxystannates de nickel et de cuivre [(6), (7)], et la formation de la solution solide d'hydroxystannates de cadmium et de magnésium $[Cd_xMg_{(1-x)}]^{II}Sn^{IV}(OH)_6$, qui fait l'objet de la présente Note.

Nous n'exposerons pas ici en détail, les conditions nécessaires et suffisantes à la préparation des différents termes d'une telle solution solide :

— nature du complexant qui doit convenir au cadmium et au magnésium;

— concentration du complexant;

— répartition du complexant entre les solutions de Cd^{2+}, Mg^{2+} et de Sn^{4+};

— pH des solutions de cations complexés, qui doivent être individuellement stables, dans les conditions où l'étain est lui-même stable sous forme de complexe anionique $[Sn(OH)_6]^{2-}$;

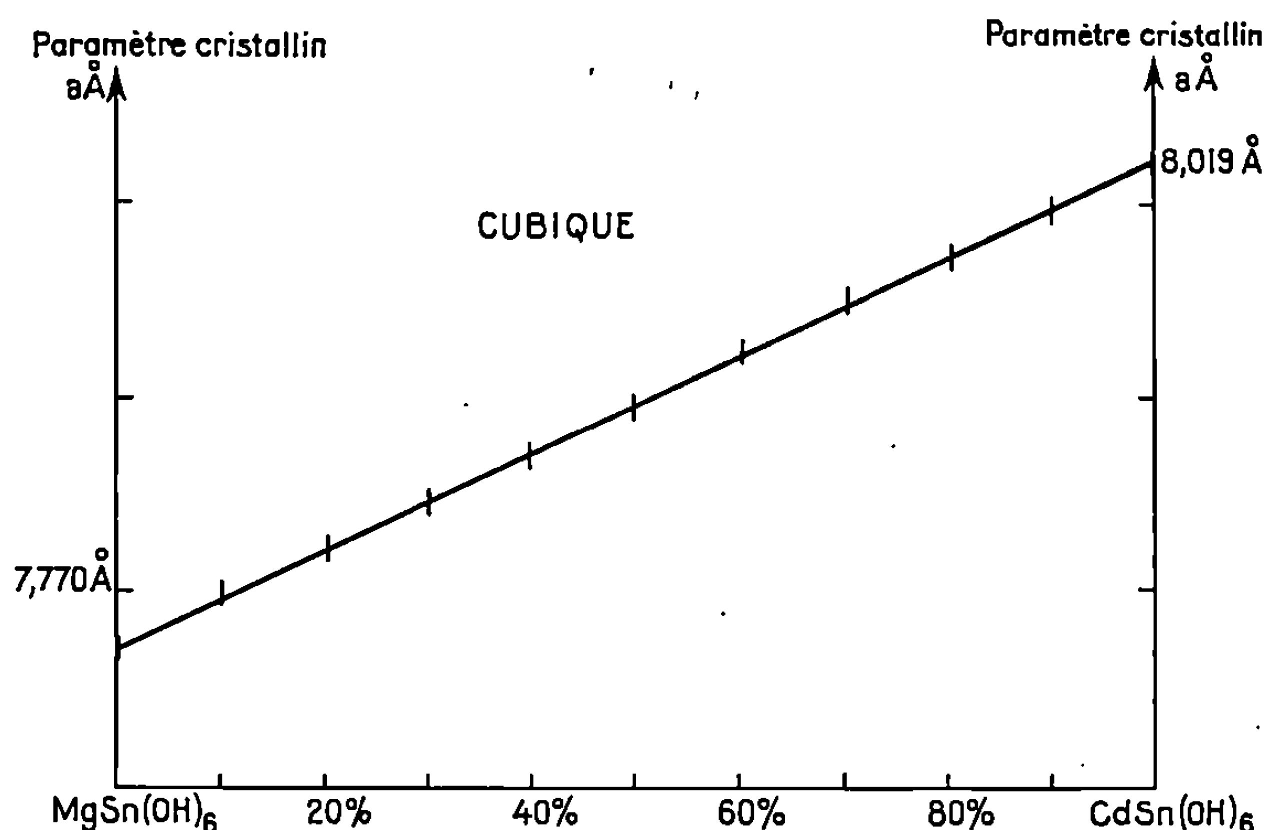
— température des solutions au cours de la réaction.

Les différents produits précipités correspondant à la formule $Cd_xMg_{(1-x)}Sn(OH)_6$, avec x variant de 0 à 1, sont obtenus par addition

TABLEAU I.

Composés de la solution solide.	Paramètres a (précision ± 0,002 Å) (Å).	Composés de la solution solide.	Paramètre a (précision ± 0,002 Å) (Å).
Cd $Sn(OH)_6$	8,019	0,4 Cd 0,6 Mg $Sn(OH)_6$	7,867
0,9 Cd 0,1 Mg $Sn(OH)_6$	7,992	0,3 Cd 0,7 Mg $Sn(OH)_6$	7,842
0,8 Cd 0,2 Mg $Sn(OH)_6$	7,975	0,2 Cd 0,8 Mg $Sn(OH)_6$	7,822
0,7 Cd 0,3 Mg $Sn(OH)_6$	7,949	0,1 Cd 0,9 Mg $Sn(OH)_6$	7,794
0,6 Cd 0,4 Mg $Sn(OH)_6$	7,922	Mg $Sn(OH)_6$	7,770
0,5 Cd 0,5 Mg $Sn(OH)_6$	7,894		

lente d'une solution à pH 11,5 des cations $xCd^{2+} + (1-x) Mg^{2+}$ complexés par l'acide nitrilotriacétique (NITA), dans une solution d'étain IV à l'ébullition. L'étude radiocristallographique de chacun de ces composés, lavés, filtrés, et séchés sous vide, montre qu'une solution solide totale existe entre les hydroxystannates de cadmium et de magnésium; chaque terme est bien défini, formé d'une phase unique de symétrie cubique et de groupe d'espace P*n* 3 ou P*n* 3*m*. La variation du paramètre cristallin en fonction des différents pourcentages atomiques (tableau I et *figure*)



entre les valeurs limites de 8,019 Å pour $CdSn(OH)_6$, et de 7,770 Å pour $MgSn(OH)_6$ est linéaire et suit la loi de Végard.

La structure des composés $Cd_xMg_{(1-x)}Sn(OH)_6$ est identique à celle des termes extrêmes : il s'agit d'une surstructure de ReO_3, où l'étain et un atome statistique $[xCd^{2+} + (1-x) Mg^{2+}]$ présentent un arrangement de type NaCl, et sont entourés octaédriquement par les oxygènes des groupements OH.

L'étude de la décomposition thermique jusqu'à 900°C de $CdSn(OH)_6$, de $MgSn(OH)_6$, et de chaque terme de la solution solide fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) W. W. Coffeen, *J. Amer. Cer. Soc.*, 36, 1953, p. 207.
(2) Strunz et Contao, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 601.
(3) T. Dupuis, C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3080.
(4) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, Brevet français n° 66.691, 23 juin 1966.
(5) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3668.
(6) Y. Mathey, *Diplôme d'Études supérieures*, Orsay, 1966.
(7) Y. Mathey, I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 15.
(8) C. Lévy-Clément, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 1967.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Bâtiment n° 465, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Vibrations de basses fréquences dans les dérivés carbonyle du cobalt et du manganèse avec les éléments de la colonne IV B.* Note (*) de MM. **Olivier Kahn** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les composés $(CO)_4CoM'X_3$ et $(CO)_5MnM'X_3$ (M' = C, Si, Ge, Sn et Pb; X = Me ou Cl), les fréquences des vibrations M—M', M—C, M'—X, M—C—O et X—M'—X ont été déterminées et attribuées d'après les spectres infrarouges entre 800 et 200 cm^{-1} et le spectre Raman de $(CO)_4CoSnMe_3$.

L'étude spectroscopique des métaux carbonyle et de leurs dérivés dans les domaines des moyennes et basses fréquences s'est récemment développée. Elle a, en particulier, permis d'accéder, dans un certain nombre de cas, aux vibrations de valence M—L entre le métal de transition et un coordinat non carbonyle [(1) à (6)].

Le présent travail concerne l'étude spectroscopique dans le domaine des fréquences inférieures à 800 cm^{-1} de deux séries de dérivés carbonyle du cobalt et du manganèse avec les éléments M' de la colonne IV B de la classification périodique : $(CO)_4CoM'X_3$ et $(CO)_5MnM'X_3$ (avec X = Me ou Cl).

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un « Perkin-Elmer » 225 entre 800 et 200 cm^{-1} et le spectre Raman de $(CO)_4CoSnMe_3$ avec un « Coderg » utilisant comme source excitatrice un tube laser He—Ne éclairant un cristal du produit à étudier.

Les fréquences et les attributions sont rassemblées dans les tableaux I et II. Afin d'autoriser la comparaison, les résultats obtenus avec $(CO)_4FePMe_3$ ont été joints. Ce composé, isoélectronique de $(CO)_4CoSiMe_3$ et de configuration géométrique analogue diffère de ce dernier essentiellement en ce que la liaison Fe—P s'établit par l'intermédiaire du doublet σ du coordinat PMe_3.

Attributions. — δ(M—C—O). — Série Co : Les vibrations E_{6q} et A_1 entre 550 et 500 cm^{-1} avaient été précédemment attribuées (7). Les deux bandes vers 330 et 370 cm^{-1} sont également attribuées aux déformations Co—C—O. En effet, lorsque à X constant, M' varie, la variation de leurs fréquences est faible — elles n'appartiennent donc pas aux groupes $M'X_3$ — et de même sens que les δ(Co—C—O) entre 550 et 500 cm^{-1}.

Série Mn : Les bandes de fréquence inférieure à 390 cm^{-1} sont très sensibles à M', aucune ne peut donc être attribuée à δ(Mn—C—O). La présence dans tous les dérivés de quatre bandes entre 670 et 520 cm^{-1} indique que les quatre vibrations δ(Mn—C—O) attendues sont rassemblées dans ce dernier domaine.

ν(M—C). — Série Co : Les vibrations de valence Co—C avaient été précédemment attribuées (7).

TABLEAU I.

Fréquences de vibration des composés $(CO)_4CoM'X_3$ *et* $(CO)_4FePMe_3$ *en solution dans le n-hexadécane, dans le domaine* 800-200 cm^{-1}.

		$(CO)_4Co$.					$(CO)_4$
		$SiCl_3$.	$SiMe_3$.	$GeCl_3$.	$SnMe_3$.	$PbMe_3$.	$FePMe_3$.
δ(Co—C—O).	$E_{éq}$	548 TF	550 TF	548 TF	550 TF	548 TF	630 TF
	A_1	504 TF	518 F	–	514 m	506 m	622 TF
	E	371 f	377 f	370 f	372 f	370 f	523 F
	E	334 tf	346 tf	–	343 tf	331 tf	–
ν(Co—C).	E	480 m	496 m	480 m	493 m	491 m	497 m
	A_1 (axe)	436 f	459 f	437 tf	460 tf	∼454 tf	440 tf
	A_1 (plan)	408 f	418 f	408 m	421 f	417 f	423 f
ν(M′—X).	E	573 TF	756 f	462 m	529 F	471 f	737 F
	A_1	470 m	625 f	389 m	505 F	454 f	678 F
δ(X—M′—X) : A_1 + E		–	331 m	–	154 [a]	–	A_1 361 m
		–	244 f	–	135 [a]	–	E 275 f
ν(M—M′) : A_1		303 m	295 F	237 m	172 [a]	–	238 tf

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

[a] Fréquence obtenue sur le spectre Raman.

Série Mn : Comme pour la série Co, la bande de plus forte intensité est attribuée à la vibration E. Les attributions des autres bandes sont faites par symétrie de position avec les vibrations ν(C—O) [8]. Ainsi, la vibration A_1 axiale se trouve soit confondue avec la vibration E, soit en épaulement basse fréquence, soit encore, pour $(CO)_5MnCH_3$, en haute fréquence symétriquement à la position de sa bande ν(C—O)A_1 axiale. Cette dernière attribution est confirmée par l'étude des spectres de $(CO)_5MnX$ (X = Cl, Br et I), dérivés pour lesquels les positions relatives des ν(C—O) sont similaires de ce qu'elles sont pour $(CO)_5MnCH_3$. Les trois composés possèdent effectivement une vibration A_1 axiale de fréquence supérieure à celle de la vibration E de plus forte intensité. Le résultat, en accord avec ceux de R. J. H. Clark et coll. [9] pour X = I et Br, en diffère pour X = Cl. De plus, le spectre de $(CO)_5MnCH_3$ publié par ces auteurs est incomplet [9].

ν(M′ — X). — La connaissance des spectres des composés $ClM'Me_3$ et $MeM'Cl_3$ permet d'attribuer les deux vibrations ν(M′—X) dans les complexes.

Pour un M′ donné, les fréquences ν(M′—CH_3) sont légèrement plus basses dans les complexes que dans les composés $ClM'Me_3$.

Les différences dans les fréquences ν(M′—Cl) entre les deux séries Co et Mn, pour un même M′, proviennent sans doute de ce que, dans la série Mn, la symétrie locale des CO ($\mathcal{C}_{4v}$) est différente de celle du groupe $M'Cl_3$ ($\mathcal{C}_{3v}$).

TABLEAU II.

Fréquences de vibration des composés $(CO)_5MnM'X_3$ *en solution dans le n-hexadécane, dans le domaine* 800-200 cm^{-1}.

		(CO)$_5$Mn.						
		CH_3.	$SiCl_3$.	$SiMe_3$.	$GeCl_3$.	$SnCl_3$	$SnMe_3$.	$PbMe_3$.
δ(Mn-C-O)	$E_{éq}$ …	662 TF	657 F	666 TF	652 F	654 TF	666 TF	660 TF
	A_1 …	650 TF	649 TF	654 TF	642 TF	641 TF	655 TF	654 TF
	E …	605 tf	570 tf	589 f	567 tf	–	581 tf	579 tf
	E …	548 f	527 m	545 f	534* tf	533* tf	544 f	545 f
ν(M-C)	E …	460 F	464 m	485 m	455 m	450 F	481 F	476 F
	A_1 (axe).	489 f	442 tf	465 f				
	B_1 …	435 f	413 f	–	414 f	406* f	–	–
	A_1 (plan).	417 tf	400 f	415 f	400 f	392* f	413 f	410 f
ν(M′—X) …		–	550 m	754 m	389 m	356 F	518 F	464 m
		–	498 F	622 m	382 m	350 F	501 F	452 m
δ(X—M′—X) …		–	–	331 tf	–	–	–	–
		–	–	244 tf	–	–	–	–
ν(M—M′) : A_1 …		562 f	291 m	293 m	228 f	–	–	–

* Bande obtenue seulement en pastille de KBr en raison de la très faible solubilité de ces deux composés.

δ(X—M′—X). — Au-dessus de 200 cm^{-1}, seules les vibrations δ(X—M′—X) des complexes $(CO)_4CoSiMe_3$ et $(CO)_5MnSiMe_3$ apparaissent; dans les deux cas, celles-ci ont exactement la même fréquence que dans $ClSiMe_3$. Le résultat est à comparer avec celui obtenu dans l'étude basse fréquence des dérivés des métaux carbonyle avec les éléments de la colonne V B. Ainsi dans $(CO)_5FePMe_3$, la fréquence de la vibration δ(C—P—C)A_1 est largement relevée (56 cm^{-1}) par rapport à ce qu'elle est dans le coordinat libre [10].

Les fréquences C—Sn—C dans $(CO)_4CoSnMe_3$, obtenues à partir du spectre Raman, sont encore très voisines de celles du composé $ClSnMe_3$.

ν(M—M′). — L'attribution, dans les deux séries de complexes, de la vibration A_1ν(M—M′) repose sur les arguments suivants :

— Dans les composés pour lesquels M′ = Si, quel que soit X, une bande apparaît vers 300 cm^{-1}, cette vibration ne concerne donc pas directement X.

— Lorsque à X constant, M′ passe de Si à Ge, la bande à 300 cm^{-1} est abaissée vers 230 cm^{-1} et, pour M′ = Sn et Pb, elle n'apparaît plus en infrarouge au-dessus de 200 cm^{-1}. Elle ne correspond donc pas à une vibration interne aux groupes $(CO)_4Co$ et $(CO)_5Mn$.

De plus, une bande intense apparaît en Raman pour $(CO)_4CoSnMe_3$ à 172 cm^{-1}, que Clark et coll. [6] avaient déjà attribuée à la vibration de valence Co—Sn.

Le cas de $(CO)_5MnCH_3$ est particulier. Seul de tous les composés de la série Mn, il présente deux bandes vers 550 cm^{-1}. La bande à 548 cm^{-1}

est attribuée à la déformation δ(Mn—C—O) par analogie avec les spectres des composés $(CO)_5MnM'Me_3$; par ailleurs, toutes les autres vibrations de plus basse fréquence ont été attribuées aux vibrations de valence Mn—CO; il en résulte que la vibration à 562 cm^{-1} est due à ν(Mn—CH_3).

Cette fréquence est en accord avec les fréquences métal-alkyl déjà obtenues avec d'autres métaux ([1]). La vibration M—CH_3 ne se couple donc pas de façon importante avec les vibrations M—CO.

La comparaison des bandes de vibration ν(Fe—P) dans $(CO)_4FePMe_3$ et ν(Co—Si) dans $(CO)_4CoSiMe_3$ est particulièrement intéressante. La différence très nette de fréquence ne peut être attribuée aux différences de masses. Elle semble signifiante d'une différence sensible entre les constantes de force symétriques de la liaison de coordination Fe—P et de la liaison covalente Co—Si. Un calcul en cours doit permettre de préciser l'importance de ce phénomène.

(*) Séance du 26 février 1968.

([1]) D. M. ADAMS, *Metal-Ligand and Relaied Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd, London, 1967.

([2]) G. BOUQUET et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 433.

([3]) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3186.

([4]) D. M. ADAMS, D. J. COOK et R. D. W. KEMMITT, *Nature*, 205, 1965, p. 589.

([5]) P. N. BRIER, A. A. CHALMERS, J. LEWIS et S. B. WILD, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1889.

([6]) N. A. D. CAREY et H. C. CLARK, *Inorg. Chem.*, 7, 1967, p. 94.

([7]) O. KAHN et M. BIGORGNE *J. Organomelal. Chem.*, 10, 1967, p. 137.

([8]) G. BOUQUET, A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, *J. Mol. Structure*, 1, 1967, p. 211.

([9]) R. W. CATTRAL et R. J. H. CLARK, *J. Organometal. Chem.*, 6, 1966, p. 167.

([10]) G. BOUQUET et M. BIGORGNE, *Spectrochim. Acta.*, A, 23, 1967, p. 1231.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du comportement de l'oxyde de cobalt lors de sa fusion en atmosphère oxydante.* Note (*) de MM. **Marc Foëx** et **Jean-Pierre Coutures**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde de cobalt fondu absorbe l'oxygène. Lors de la solidification on note un rochage important accompagné d'un très gros effet thermique. Ces phénomènes sont étudiés directement à haute température à l'aide de différentes méthodes.

La solidification, en présence d'air, de certains oxydes ou mélanges d'oxydes fondus au four solaire, est accompagnée d'un effet de rochage, ressemblant à première vue à celui qui est observé avec l'argent [1].

On va examiner dans ce qui suit le cas de l'oxyde de cobalt qui donne lieu à un rochage particulièrement important. Notons que cet oxyde porté à haute température dans l'air entre 1000°C et sa fusion, présente une composition très voisine de CoO.

L'examen par analyse thermique de l'oxyde de cobalt par une méthode mise au point au laboratoire et déjà décrite [2] fait apparaître, au cours du refroidissement qui suit la fusion, un certain nombre de phénomènes. On observe, tout d'abord, un palier de température correspondant à la solidification, puis une très forte remontée de température accompagnant le rochage (*fig.* 1). La température de solidification de l'oxyde de cobalt apparaît être voisine de 1800°C. Cette valeur dépend toutefois du temps pendant lequel on a maintenu le produit en fusion. Elle est de 20° plus élevée lorsque ce temps est court, la masse fondue s'enrichissant ensuite progressivement en oxygène, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint après quelques minutes.

Afin d'essayer de mettre en évidence le dégagement d'oxygène accompagnant le rochage, on a utilisé l'appareil représenté sur la figure 2. Ce dernier comporte deux coupoles de silice transparente concentriques, entre lesquelles circule un courant d'eau de réfrigération. Le produit étudié placé sur une petite platine réfrigérée, disposée elle-même dans l'enceinte intérieure, est fondu au foyer d'un four solaire de 2 kW, d'axe vertical. Les deux coupoles de silice sont fixées par des collerettes à une pièce métallique support. Le volume de l'enceinte reste constant, on suit l'évolution de la pression à l'intérieur de l'appareil au moyen d'un capteur de pression différentielle (de $\pm$ 200 mbars) dont on enregistre les indications. Un dispositif d'écrans permet de limiter l'énergie solaire reçue par l'échantillon.

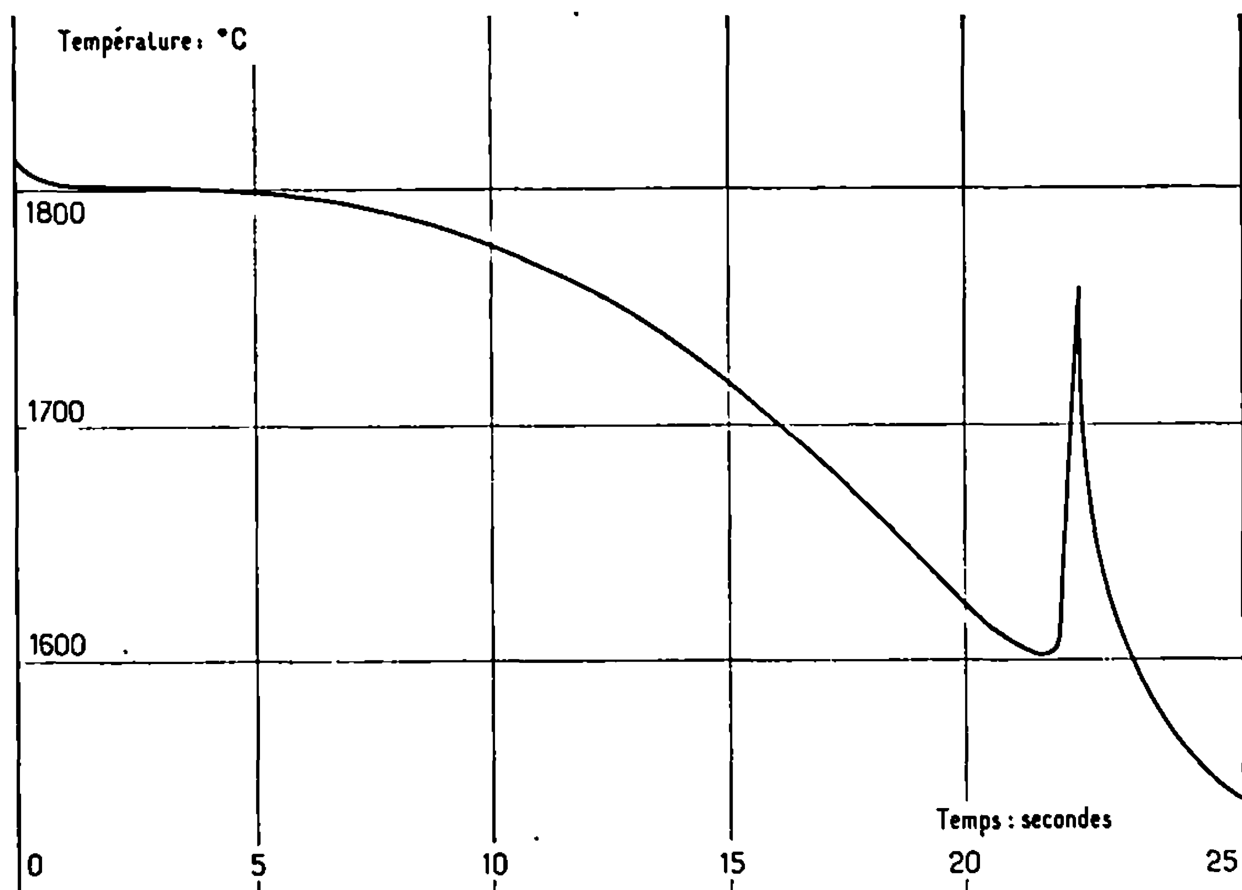


Fig. 1.

Courbe température-temps
obtenue après fusion au four solaire de l'oxyde de cobalt en présence d'air (830 mbars)
et occultation du rayonnement incident.

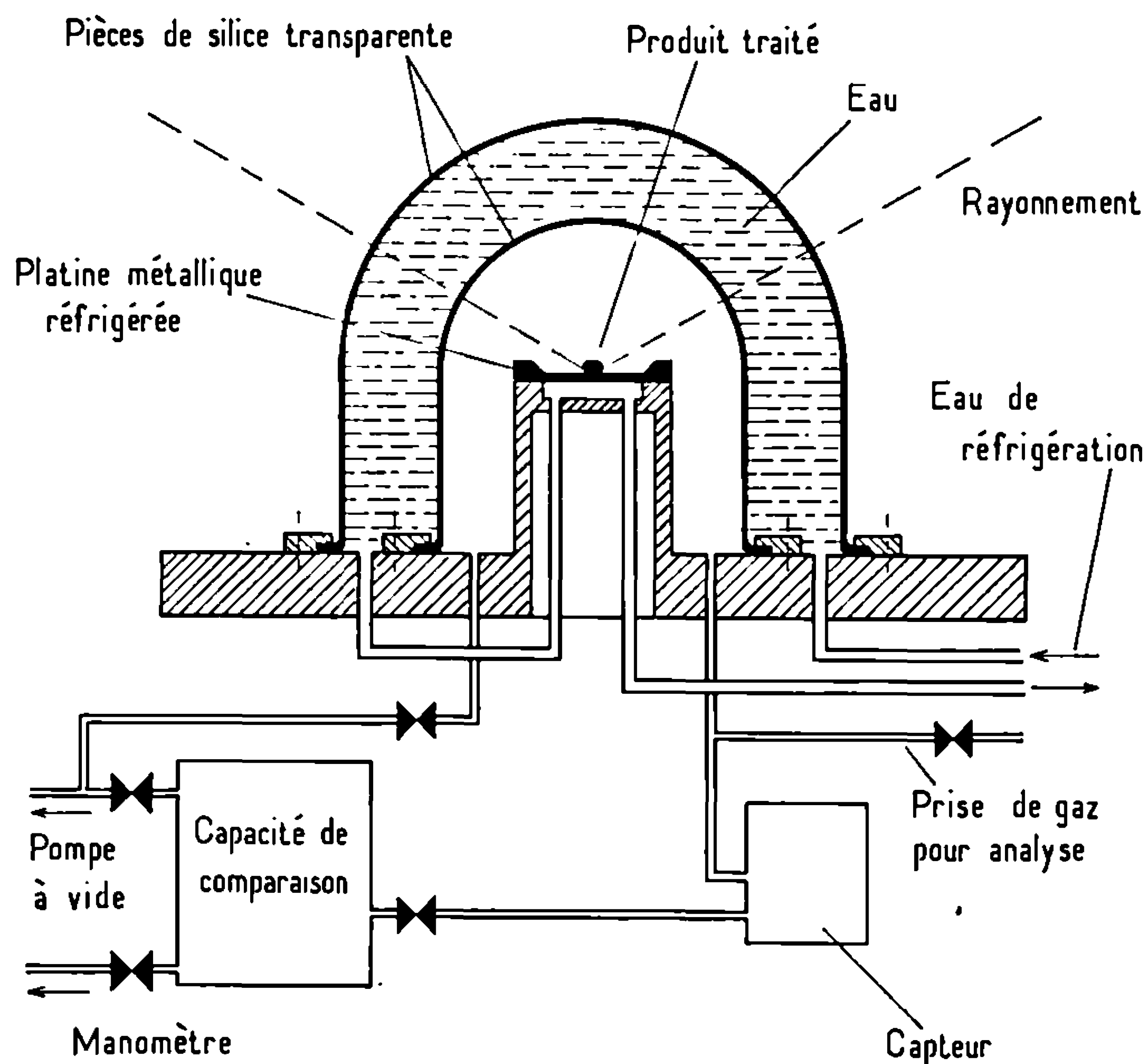


Fig. 2.

Enceinte étanche comportant des coupoles
de silice transparente réfrigérées par un courant d'eau, associée à un capteur de pression,
permettant d'étudier les phénomènes de dégazage à la solidification.

Le capteur de pression est sensible à la fois aux effets de dégazage accompagnant le rochage et aux effets thermiques concomitants qui provoquent une augmentation momentanée de la pression de l'oxygène entourant le produit. L'enregistrement de la pression réalisé en fonction du temps (*fig.* 3), après occultation du rayonnement solaire ou d'une fraction suffisante de celui-ci, met en évidence, après un début de refroi-

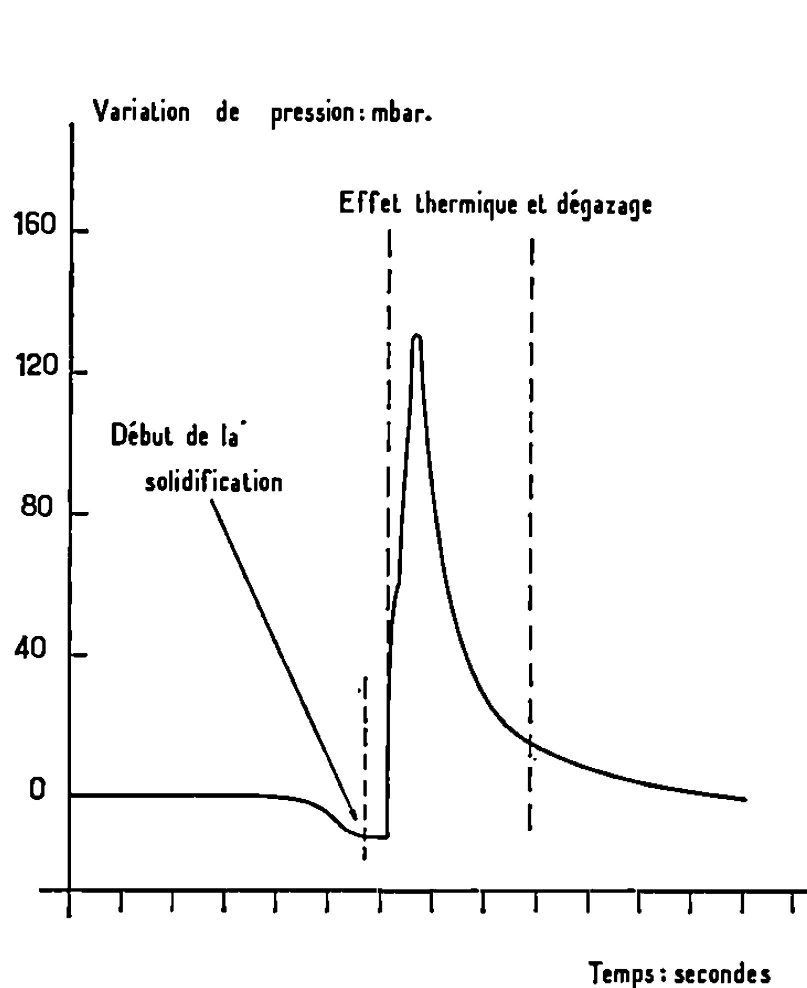


Fig. 3.

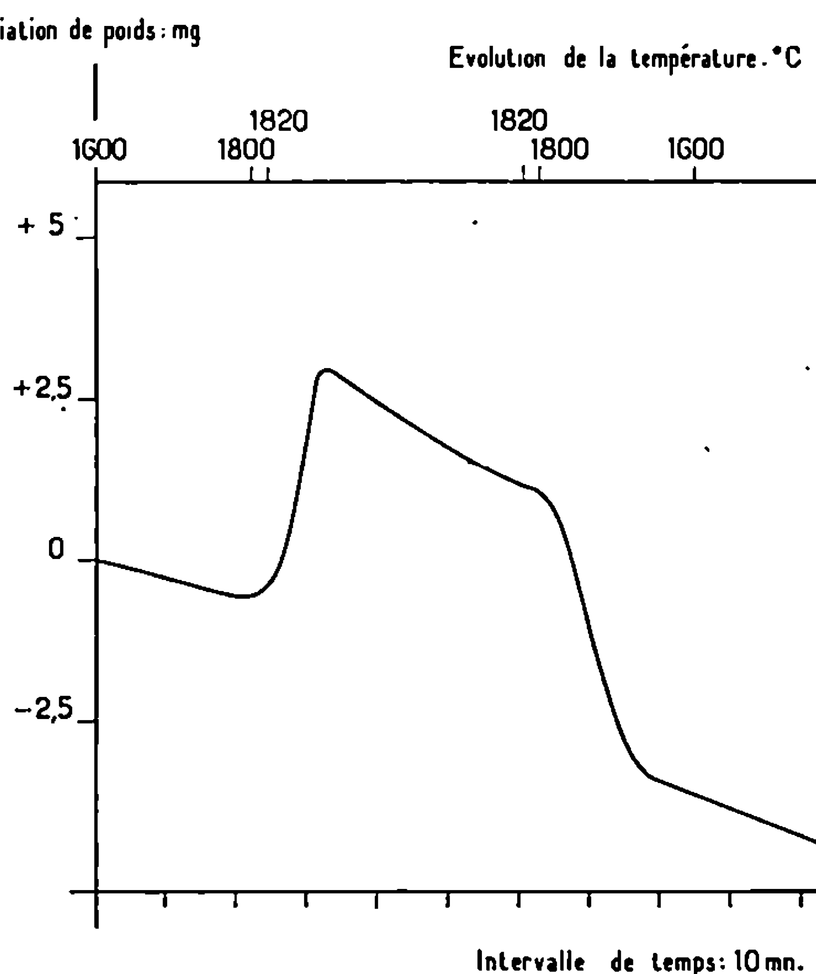


Fig. 4.

Fig. 3. — Étude de la variation de pression au cours du refroidissement de l'oxyde de cobalt fondu sous oxygène, dans la capacité représentée sur la figure 2 (pression de départ : environ 830 mbars; poids de la pastille : 300 mg).

Fig. 4. — Courbe obtenue lors de l'analyse thermogravimétrique de l'oxyde de cobalt, en présence d'air (pression : 830 mbars; poids de l'échantillon : 550 mg; température linéairement croissante en fonction du temps jusqu'au palier de 1820°C et ensuite linéairement décroissante).

dissement du produit fondu, un court palier correspondant au début de la solidification. On note ensuite une augmentation très importante de la pression, puis une diminution de cette dernière. L'augmentation de pression se fait en deux stades : le premier, le plus rapide, est dû au dégazage proprement dit, le second est lié à l'effet thermique. Malgré leur concomitance, il est possible de distinguer au moins partiellement ces deux phénomènes. L'effet thermique est décelé par le capteur avec un certain retard, la transmission au gaz de la chaleur dégagée par le produit lors du rochage n'étant pas instantanée.

L'analyse thermogravimétrique réalisée au moyen d'une installation qui sera décrite ultérieurement, fait apparaître (*fig.* 4) une prise de poids

lors de la fusion de l'oxyde de cobalt dans l'air, sous 830 mbars, le phénomène inverse se produisant au cours du refroidissement. On note à haute température, une certaine volatilisation de l'oxyde à l'état liquide. La composition du produit solide obtenu finalement est très voisine de celle du protoxyde, tout au moins pour la vitesse de refroidissement utilisée. Par contre, le produit fondu à une composition plus riche en oxygène, soit environ $CoO_{1,04}$ pour une température voisine de 1820°C. Une forte trempe permet de conserver une partie de cet oxygène dans le produit solide à la température ambiante. Il est à noter qu'on obtient des résultats analogues en substituant de l'argon à l'azote de l'air.

On remarque que le phénomène de rochage présenté par l'oxyde de cobalt fondu est, en ce qui concerne l'oxygène dégagé, environ dix fois plus important que celui relatif à l'argent, lorsque les deux produits sont traités à l'air sous la même pression pour des températures légèrement supérieures à leurs points de fusion respectifs.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. Besson, C. Deportes, R. Schmidt et G. Danger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1966, p. 3394.

(2) M. Foëx, *Revue internationale des Hautes températures et des Réfractaires*, 3, 1965, p. 309.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
B.P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation du fluorodisulfate de nitryle.* Note (*) de MM. **Pierre Vast** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action directe du trioxyde de soufre sur le fluorosulfate de nitryle donne le fluorodisulfate de nitryle. L'excès en SO_3 est éliminé par recristallisation dans l'acide fluorosulfurique. Par action du nitrate et du chlorure de sodium, on obtient le disulfate et le fluorodisulfate correspondant.

Les fluorodisulfates métalliques sont des composés assez peu connus. En 1953, H. A. Lehman et L. Kolditz ([1]) ont obtenu le sel de potassium par action du trioxyde de soufre sur le fluorure de potassium. En 1956 le sel de sodium apparaît sans être explicité dans ([2]). Il en est de même pour le sel de calcium ([3]). Beaucoup plus récemment D. D. Des Marteau et G. H. Cady ([4]) ont préparé le fluorodisulfate de sodium, de potassium et d'ammonium par action du difluoroperoxydisulfate sur les peroxydisulfates correspondants. Ces fluorodisulfates sont peu stables et se décomposent vers 100° en donnant le fluorosulfate correspondant et du trioxyde de soufre selon ([1]) et ([4]) avec éventuellement de faibles quantités de $S_2O_5F_2$ selon ([2]).

Nous avons préparé le fluorodisulfate de nitryle en condensant lentement à 20° un excès de SO_3 sur le fluorosulfate de nitryle préparé suivant la méthode de Goddard, Hughes et Ingold ([5]) (N_2O_5 sur HSO_3F en quantité stœchiométrique dans le nitrométhane). La réaction est exothermique. On arrête la distillation de SO_3 dès disparition de la phase solide.

Le liquide est chauffé sous pression réduite à 100° de façon à éliminer assez de SO_3 pour obtenir un début de cristallisation en refroidissant à 50°. En supposant que $NO_2(SO_3)_2F$ est à fusion congruente, on se place de cette façon du côté des milieux riches en SO_3 qui est plus facile à éliminer que NO_2SO_3F.

Pour solubiliser SO_3 on ajoute alors HSO_3F ([6]) (environ 20 % en poids), on chauffe jusqu'à redissolution et l'on refroidit à — 20°. Le solide précipite en paillettes. On filtre à cette température sous courant d'azote sec et lave plusieurs fois avec SO_2 liquide pour éliminer complètement HSO_3F résiduel. On élimine ensuite totalement SO_2 en maintenant le solide sous pression réduite pendant 1 h.

Celui-ci est blanc, extrêmement hygroscopique. Il ne fume pratiquement pas à l'air.

Les dosages du soufre VI par le sulfate de baryum, de l'azote V par la méthode de Dewarda et du fluor, après hydrolyse à 100° en milieu basique

pendant 20 h par complexométrie selon [7] donnent pour cinq échantillons de différentes préparations les résultats suivants [ramenés à 225 g masse molaire de $NO_2(SO_3)_2F$] :

	Valeur théorique.	Valeur trouvée.				
N	1	0,97	0,98	1,03	–	1,03
S	2	1,99	2	1,97	2,02	1,92
F	1	1,01	0,97	–	0,98	1,06

Le fluorodisulfate de nitryle fond vers 130° en donnant un liquide très légèrement jaunâtre. Par contre lorsqu'on essaie de le distiller sous vide, il commence à se décomposer en redonnant NO_2SO_3F et SO_3 dès 140° environ. Il a un spectre X caractéristique, reproductible après recristallisation, et différent de celui de NO_2SO_3F.

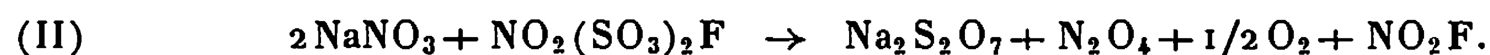
Le fluorodisulfate de nitryle n'ayant jamais été préparé à notre connaissance, nous avons voulu caractériser l'anion $F(SO_3)_2^-$ formé, afin de le distinguer d'un solvate éventuel. A cet effet nous avons d'abord essayé de le transformer en ion disulfate suivant la réaction



(I) $$F(SO_3)_2^- + O^{--} \rightarrow S_2O_7^{--} + F^-.$$

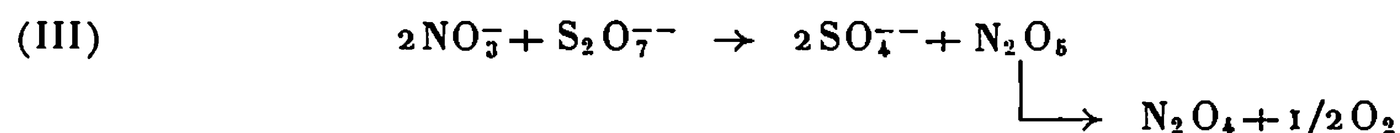
Comme donneur de O^{--} nous avons utilisé l'ion nitrate, et nous avons fait réagir une mole de fluorodisulfate de nitryle sur deux moles de nitrate de sodium.

La réaction se fait suivant



(II) $$2NaNO_3 + NO_2(SO_3)_2F \rightarrow Na_2S_2O_7 + N_2O_4 + 1/2\,O_2 + NO_2F.$$

Pour éviter la réaction parasite entre l'ion disulfate déjà formé et le nitrate résiduel suivant :

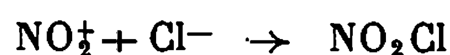


(III) $$2NO_3^- + S_2O_7^{--} \rightarrow 2SO_4^{--} + N_2O_5$$
$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2\,O_2$$

nous avons chauffé lentement le mélange jusqu'à 230° seulement.

La phase gaz est colorée; la perte de poids réelle correspond bien à la perte théorique à $\pm 2\%$, et le solide résiduel s'identifie strictement au disulfate de sodium (dosage-spectre Debye-Scherrer). Le but immédiat de nos essais étant de mettre en évidence la parenté entre $F(SO_3)_2NO_2$ et les dérivés comportant un pont S—O—S, nous ne nous sommes pas attardés pour le moment à la caractérisation de NO_2F produit en (II).

Dans le même ordre d'idée nous avons cherché à passer de $NO_2(SO_3)_2F$ à $Na(SO_3)_2F$ en utilisant la réaction



$$NO_2^+ + Cl^- \rightarrow NO_2Cl$$

qui permet par ailleurs de passer de NO_2SO_3F à $NaSO_3F$. En raison de la fragilité thermique relative des fluorodisulfates, nous avons travaillé à température ambiante en broyant $NO_2(SO_3)_2F$ avec une quantité stœchio-

métrique de NaCl, au mortier en boîte sèche. Le mélange bien homogénéisé donne lieu à un dégagement gazeux qui se poursuit pendant plusieurs jours si l'on maintient les solides sous pression réduite et qu'on piége à — 100°. Le spectre infrarouge ne donne que les raies de NO_2Cl. L'analyse des solides résiduels indique une transformation incomplète (un peu plus de 50 %). C'est pourquoi le même essai est réalisé dans un broyeur à billes de verre avec joint tournant en téflon sous vide dynamique pendant une vingtaine d'heures. Pendant les deux dernières heures, nous avons élevé progressivement la température jusqu'à + 60°.

Les dosages montrent que le milieu est encore légèrement hétérogène et que la réaction ne s'est pas faite de façon absolument quantitative. La quantité de NO_2Cl recueillie par piégeage dans l'azote liquide correspond à la quantité de $Na(SO_3)_2F$ formée.

La courbe thermogravimétrique du solide correspond à celle de $Na(SO_3)_2F$ préparé par une autre méthode [8]. De même l'action des nitrates donne lieu à la formation quantitative de disulfate suivant la réaction (I).

Nous pensons donc qu'il s'agit bien du fluorodisulfate de nitryle et que le SO_3 ajouté donne lieu à la formation de l'ion $F(SO_3)_2^-$. D'autres essais sont en cours.

(*) Séance du 4 mars 1968.

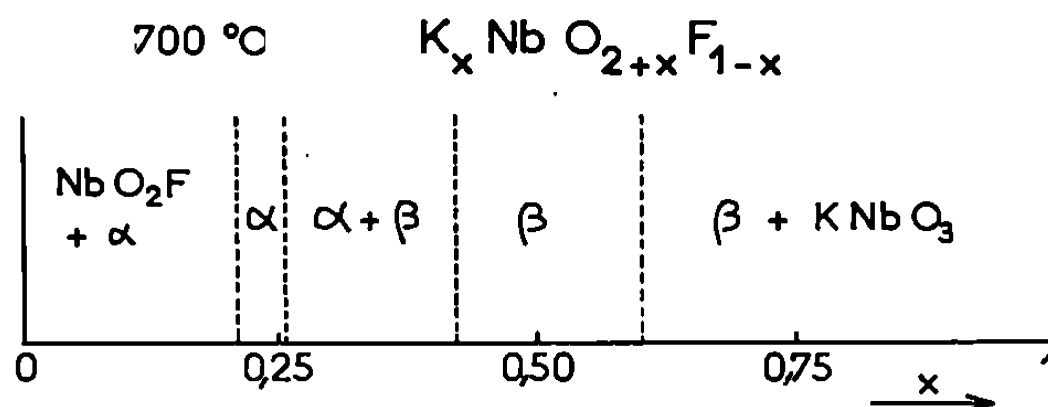
(1) H. A. Lehmann et L. Kolditz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 272, 1953, p. 69.
(2) E. Hayek, A. Czaloun et B. Krismer, *Mh. Chem.*, 87, 1956, p. 741-748.
(3) E. L. Muetterties et D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5914.
(4) D. D. Des Marteau et G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, 6, n° 2, 1967, p. 416.
(5) D. R. Goddard, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559-2575.
(6) R. J. Gillepsie, J. B. Milne et R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 5, n° 3, 1966, p. 470.
(7) J. M. Chilton et A. D. Horton, *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 842.
(8) Résultats non encore publiés.

(*Faculté des Sciences de Lille, Service Chimie minérale* C 8,
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les bronzes oxyfluorés de composition* $K_xNbOF_{2+x}F_{1-x}$. Note (*) de MM. **Robert de Pape**, **Gérard Gauthier** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

Deux phases de formule $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ résultent de l'action à 700°C de quantités croissantes de NbO_2F sur $KNbO_3$: l'une hexagonale correspond à $0,21 \leqq x \leqq 0,255$, l'autre quadratique à $0,42 \leqq x \leqq 0,60$. Leurs structures sont étroitement apparentées à celles des bronzes oxygénés K_xWO_3 et fluorés K_xFeF_3. Les auteurs en tirent des conclusions sur l'évolution structurale au sein de la série K_xWO_3.

Les phases non stœchiométriques oxygénées ou fluorées de type « bronzes » sont caractérisées par la présence d'un même élément de transition à deux degrés d'oxydation différents, des cations insérés dans un réseau covalent assurant l'équilibre des charges. Comme l'a montré l'un d'entre nous à propos des systèmes K_xFeF_3 et K_xWO_3, bronzes fluorés et oxygénés présentent de grandes analogies structurales ([1]). Nous avons étendu ce travail à une série oxyfluorée, dans laquelle l'élément de transition — le niobium — conserve le même degré d'oxydation, l'insertion du métal



alcalin entraînant non plus la réduction progressive du niobium, qui reste pentavalent, mais la substitution graduelle du fluor par l'oxygène; ces phases se formulent $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$.

Elles étaient obtenues par action de quantités croissantes d'oxyfluorure NbO_2F à 700°C sous oxygène sur le métaniobate de potassium $KNbO_3$. $KNbO_3$ résultait de l'action à 800°C de carbonate de potassium sur Nb_2O_5, NbO_2F était préparé suivant la méthode de L. K. Frevel et H. W. Rinn ([2]).

Alors que NbO_2F cristallise dans le système cubique selon le type ReO_3 ($a = 3,902$ Å), $KNbO_3$ présente, à température ordinaire, une structure perovskite déformée par distorsion ferroélectrique ([3]).

Les phases obtenues se présentent sous forme de cristaux blancs. L'étude laisse apparaître deux domaines monophasés :

— l'un pour $0,21 \leqq x \leqq 0,255$ correspond à une phase α hexagonale;

— l'autre pour $0,42 \leqq x \leqq 0,60$ correspond à une phase β quadratique (*figure*).

TABLEAU I.

$K_{0,25}NbO_{2,25}F_{0,75}$ α.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k t l.	I_{mes} (Cu K_α).
6,57	6,532	1 0 $\bar{1}$ 0	54
3,885	3,880	0 0 0 2	45
3,771	3,771	1 1 $\bar{2}$ 0	22
3,339	3,336	1 0 $\bar{1}$ 2	22
3,264	3,266	2 0 $\bar{2}$ 0	100
2,702	2,704	1 1 $\bar{2}$ 2	10
2,499	2,499	2 0 $\bar{2}$ 2	25
2,178	2,177	3 0 $\bar{3}$ 0	6
2,129	2,133	1 1 $\bar{2}$ 3	2
1,937	1,940	0 0 0 4	10
1,900	1,899	3 0 $\bar{3}$ 2	6
1,886	1,886	2 2 $\bar{4}$ 0	36
1,859	1,860	1 0 $\bar{1}$ 4	4
1,812	1,812	1 3 $\bar{4}$ 0	8
1,723	1,725	1 1 $\bar{2}$ 4	3
1,696	1,6960	2 2 $\bar{4}$ 2	15
1,667	1,6679	2 0 · 4	15
1,643	1,6416	1 3 4 2	18
1,635	1,6331	4 0 $\bar{4}$ 0	10
1,524	1,5254	2 1 $\bar{3}$ 4	+f
1,505	1,5052	4 0 $\bar{4}$ 2	f
1,398	1,3979	3 2 $\bar{5}$ 2	+f
1,352	1,3521	2 2 $\bar{4}$ 4	f
1,338	1,3380	4 1 $\bar{5}$ 2	tf
1,324	1,3241	3 1 $\bar{4}$ 4	tf
1,293	1,2933	0 0 0 6	tf
1,250	1,2493	4 0 $\bar{4}$ 4	f
	1,2484	4 1 $\bar{5}$ 3	
1,235	1,2345	4 2 $\bar{6}$ 0	f

$K_{0,6}NbO_{2,6}F_{0,4}$ β.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	I_{mes} (Cu K_α).
6,32	6,325	2 0 0	6
5,65	5,657	2 1 0	15
4,46	4,472	2 2 0	5
4,01	4,000	3 1 0	96
3,96	3,950	0 0 1	80
3,598	3,613	1 1 1	2
3,509	3,508	3 2 0	52
3,244	3,238	1 2 1	37
3,160	3,162	4 0 0	15
3,069	3,068	4 1 0	67
2,969	2,981	3 3 0	26
	2,960	2 2 1	
2,828	2,828	4 2 0	100
2,811	2,810	3 1 1	74
2,6230	2,6231	3 2 1	25
2,3510	2,3490	5 2 0	2
2,1704	2,1694	5 3 0	5
1,9980	2,0000	6 2 0	20
1,9753	1,9750	0 0 2	40
1,8860	1,8857	6 3 0	15
1,8645	1,8646	1 2 2	f
1,7885	1,7889	5 5 0	F
		7 1 0	
1,7680	1,7669	4 5 1	m
1,7232	1,7210	3 2 2	f
1,7024	1,7017	6 3 1	f
1,6597	1,6606	4 1 2	m
1,6286	1,6296	7 1 1	m
		5 5 1	
1,6208	1,6196	6 5 0	m
	1,6193	4 2 2	

Nous observons des domaines biphasés pour $0 < x < 0,21$ (NbO_2F + α), $0,255 < x < 0,42$ (α + β) et $0,60 < x < 1,00$ (β + $KNbO_3$), les limites de phases étant déterminées avec une marge d'erreur inférieure à 0,01.

Les paramètres de la phase hexagonale α($a = 7,543 \pm 0,005$ Å; $c = 7,760 \pm 0,005$ Å) restent constants pour tout le domaine d'homogénéité, ils sont voisins de ceux des bronzes de structure hexagonale antérieurement obtenus [$a = 7,40$; $c = 7,56$ pour $K_{0,27}WO_3$ (4) et $a = 7,385$; $c = 7,510$ pour $K_{0,25}FeF_3$ (1)]. La densité pour $x = 0,25$ ($d_{exp} = 3,98$) implique six groupements formulaires par maille ($d_{théor} = 4,08$). La seule règle d'existence relevée sur les diagrammes Debye-Scherrer est $l = 2n$ pour les raies $h\bar{h}0l$; la phase α est donc isotype du bronze $K_{0,27}WO_3$, dont la structure a été déterminée par A. Magneli (groupe spatial $P\,6_3/mcm$, D^3_{6h}) (4); il est vraisemblable que les atomes d'oxygène et de

fluor se répartissent statistiquement au moins dans l'une des positions 6 f ou 12 j du groupe.

Les paramètres de la phase quadratique β varient sensiblement avec le taux d'insertion du potassium; cette évolution est linéaire, compte tenu de la précision des mesures. La densité mesurée pour la composition $x = 0{,}60$ ($d_{exp} = 4{,}24$) correspond à 10 groupements $K_{0,00}NbO_{2,00}F_{0,40}$ par maille ($d_{théor} = 4{,}35$). L'unique règle d'existence relevée sur les spectres de poudre — k pair pour les réflexions $0kl$ — permet de penser que la phase β est isotype du bronze quadratique K_xWO_3, pour lequel A. Magneli a retenu le groupe d'espace P $4/mbm$, D^5_{4h} [5]. Ces remarques confirment celles de A. Magneli et S. Nord, qui ont préparé et étudié la composition particulière correspondant à $x = 0{,}50$ par action de KF sur Nb_2O_5 à 900°C.

L'existence dans la série K_xFeF_3, dans laquelle les électrons d sont localisés, et dans la série $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ exempte d'électrons d de la phase hexagonale α et de la phase quadratique β qui apparaissent dans plusieurs familles de bronzes de tungstène, est un résultat important : elle implique apparemment que lorsque ces phases α et β sont de type métallique, leur stabilité et leur disparition résultent non de leurs structures de bandes, mais de motifs purement cristallographiques.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.
(2) L. K. FREVEL et H. W. RINN, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 626.
(3) W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2, Interscience Publ., 1965.
(4) A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315.
(5) A. MAGNELI, *Arkiv. Kemi.*, 1, n° 24, 1949, p. 213.
(6) A. MAGNELI et S. NORD, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1510.

(*Laboratoire de Chimie minérale du C.S.U. du Mans,*
route de Laval, Le Mans, Sarthe
et *Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des possibilités d'interprétation du déplacement chimique de l'atome ^{31}P dans les dérivés des métaux carbonyle.* Note (*) de MM. **René Mathieu**, **Michel Lenzi** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude de diverses séries de dérivés $M(CO)_{m-n}(PA_3)_n$ (où M = Ni, Cr, Mo, W et A = F, Cl, OR, R) semble montrer que le déplacement chimique de l'atome ^{31}P résultant de la coordination est sous la dépendance de l'énergie moyenne d'excitation; l'effet des transferts de charge serait néanmoins perceptible au sein de chaque série lorsque *n* varie.

L'interprétation des déplacements chimiques δ de la résonance magnétique de l'atome ^{31}P ne semble pas admettre en général de solution simple et intuitive [(1), (2)]. Dans le domaine des complexes des métaux de transition, cette remarque est *a fortiori* valable, et il n'est donc pas étonnant qu'aucune conclusion vraiment définitive ne se dégage des diverses tentatives faites pour interpréter les déplacements observés en fonction de la formation des liaisons σ et π, des effets inductifs, mésomères et stériques, et éventuellement de l'existence de courants de cycle (dans les phénylphosphines par exemple) [(3) à (7)].

Dans ces conditions, pour essayer de déterminer expérimentalement l'influence des facteurs précédents, il nous a semblé nécessaire d'étudier un ensemble suffisamment homogène de complexes tels les dérivés $M(CO)_{m-n}L_n$ des métaux carbonyle. La présente Note est relative aux coordinats L suivants : trifluoro-, trichloro-, trialcoxy- et trialcoylphosphines qui ont le double avantage de ne pas offrir la possibilité de courants de cycle et de n'être pas dissymétriques. La plupart de nos résultats se trouvent résumés dans le tableau I A et la figure permet de comparer l'allure des variations de δ en fonction de L et de *n*, aussi bien pour les coordinats faisant l'objet de notre étude que pour la triéthylphosphine (3), la triéthoxyphosphine (3), et le 4-éthyl 2.6.7-trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2] octane (4).

En ce qui concerne les séries $Ni(CO)_{4-n}L_n$ on est frappé de la similitude de l'évolution du déplacement chimique pour les trifluoro-, trialcoxy- et triméthylphosphines. Nous avons considéré ce comportement assez général comme étant le comportement « normal », attribuant du même coup les écarts présentés par les séries des trichloro-, triéthyl- et tributylphosphines à des effets particuliers qu'il convenait de déterminer.

Il nous a ainsi semblé possible d'admettre que l'écart observé par les homologues supérieurs de la triméthylphosphine résultait d'un effet

d'encombrement, le déplacement vers les champs forts au stade de disubstitution étant en effet compatible avec une contrainte stérique gênant la réhybridation du coordinat (8). Un tel phénomène serait affaibli dans le cas des trialcoxyphosphines $P(OR)_3$ par l'éloignement des radicaux R du voisinage de l'atome de phosphore (9).

TABLEAU I.

A. *Déplacements chimiques* δ *de l'atome* ^{31}P *dans les dérivés* $Ni(CO)_{4-n}L_n$ *observés dans le benzène et mesurés* (en parties par million par rapport à H_3PO_4 à 85 %) *sur spectromètre* « Varian » DP 60 *à* 24,3 MHz

L.		n = 1.	n = 2.	n = 3.	n = 4.
PF_3	— 97 (11)	—136,5	—136,8	—137,2	—137,7
PCl_3	—215 (3)	—182,5	—179,4	—175,7	—172,7
PCl_2OCH_3	—180,8	–	–	–	—164
$PCl(OCH_3)_2$	—168,5	–	–	–	—172,5
$P(OCH_3)_3$	—141	—161,4	—165,1	—165,8	—162,3
$P(CH_3)_3$	+ 61	+ 19,86	+ 18,19	+ 18,4	–
$P(C_4H_9)_3$	+ 32,7	— 13,3	— 11,9	–	–

B. *Valeurs moyennes de l'énergie d'excitation* ΔE *dans les dérivés* $Ni(CO)_{4-n}[P(OCH_3)_3]_n$.

ΔE (eV)	$6,2_0$	$5,3_2$	$5,3_7$	$5,3_2$	$5,4_2$

Quant à l'évolution observée dans le cas du coordinat PCl_3, elle semble pour sa part liée à un effet particulier à l'atome de chlore comme le montre la décroissance de la variation de δ dans la série des dérivés $Ni[P(OCH_3)_{3-r}Cl_r]_4$ lorsque le nombre r d'atomes de chlore du coordinat diminue.

En ce qui concerne le comportement « normal » tel qu'il est défini plus haut, son interprétation ne saurait être envisagée sans examiner la possibilité d'une influence de la variation de l'énergie moyenne d'excitation ΔE (1) des diverses molécules dans lesquelles l'atome de phosphore se trouve engagé.

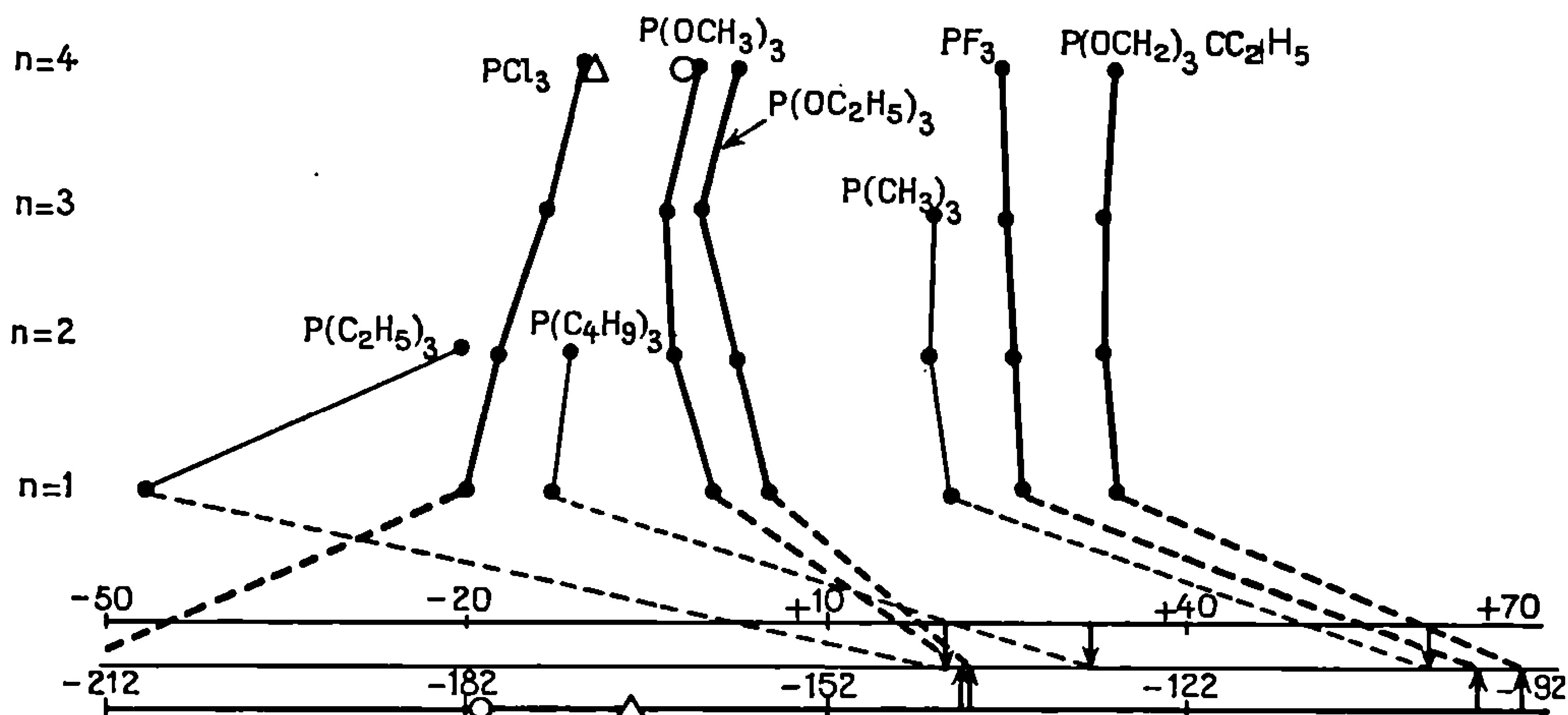
Pour tenter de préciser cette éventualité, nous avons examiné les spectres d'absorption dans l'ultraviolet d'un certain nombre de dérivés de la triméthoxyphosphine. Ils nous ont permis de calculer, suivant un procédé suggéré par Gutowsky (1), une valeur approchée de ΔE (tableau B et *vide infra*). Ne tenant compte que des bandes d'absorption situées entre 200 et 340 mμ, notre calcul néglige les transitions de forte énergie, mais cette approximation peut se justifier *a priori* par le fait que ΔE intervient au dénominateur du terme paramagnétique. Trois observations peuvent être retenues :

1° le « déplacement chimique de coordination » Δδ (observé entre le coordinat libre et le coordinat complexé) s'effectue en général dans le sens

attendu, compte tenu de la diminution de l'énergie d'excitation; ce résultat suggère une relation de cause à effet entre ΔE et δ;

2° dans la série de composés isostructuraux $M(CO)_5(POCH_3)_3$ ($M = Cr$, $\delta = -179{,}6$, $\Delta E = 5{,}2_4$; $M = Mo$, $\delta = -162$, $\Delta E = 5{,}4_3$; $M = W$, $\delta = -137{,}3$, $\Delta E = 5{,}4_0$), aucune corrélation significative n'est observée entre δ et ΔE. On observe même un déplacement de δ vers les champs forts pour $M = W$. Ceci peut être interprété, soit comme la preuve d'une absence de relation entre les grandeurs δ et ΔE, soit plus probablement par le fait que cette relation est masquée par un facteur lié au diamagnétisme des électrons internes de l'atome métallique;

3° au sein de la série $Ni(CO)_{4-n}[P(OCH_3)_3]_n$ on ne constate pas non plus de corrélations entre les variations de ΔE et les variations de δ lorsque n varie (sous réserve d'une étude approfondie de la signification de ΔE). Il semble au contraire que ces variations puissent être mieux



Représentation graphique des variations du déplacement chimique de ^{31}P dans les dérivés $Ni(CO)_{4-n}L_n$ en fonction de L et *n*.

rationalisées en terme d'équilibre des transferts de charge σ et π si l'on admet qu'un retour de charges négatives sur le phosphore se traduit par un effet *diamagnétique*. Dans cette hypothèse l'augmentation de δ observée au passage du tri au tétra substitué s'accorde avec une diminution du pouvoir donneur global σ-π du coordinat $P(OCH_3)_3$ lorsque le complexe cesse de contenir le coordinat CO. Dans ces conditions, il est également raisonnable de supposer que cet effet s'instaure progressivement, vraisemblablement à un degré moindre, lorsque n croît de 1 à 3; l'allure des courbes résulterait donc de sa superposition avec une diminution de δ d'origine paramagnétique.

Cette conception peut trouver une confirmation dans la comparaison des courbes relatives aux dérivés des triméthoxy- et trifluorophosphines,

étant admis que ce dernier coordinat très voisin de CO n'a pas à assurer l'évacuation d'un surcroît de charge notable lorsque $m = n$.

L'analogie des comportements des triméthyl et triméthoxyphosphine s'accorde dès lors difficilement avec l'hypothèse de mécanismes de transfert de charge différents dans les deux cas et par conséquent ne met pas en évidence l'influence prépondérante accordée généralement à l'effet π dans les trialcoxyphosphines.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) H. S. GUTOWSKY et J. LAUNAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3815.
(2) J. H. LETCHER et J. R. VAN WAZER, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 815.
(3) L. S. MERIWETHER et J. R. LETO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3192.
(4) D. G. HENDRICKER, *Thèse*, Univ. Microfilms Inc., Ann. Arbor, Michigan, 1965, n° 66-2989.
(5) M. LENZI et R. POILBLANC, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 674.
(6) G. S. REDDY et R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 1967, p. 823.
(7) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND et W. MC FARLANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5573 et références citées.
(8) V. MARK et J. R. VAN WAZER, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1187.
(9) R. POILBLANC, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4910.

(R. M. et R. P. : *Département de Chimie inorganique, Faculté des Sciences,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne;*

M. L. : *Laboratoire de Chimie, École Nationale supérieure des Mines,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur des dérivés tertiobutyliques.* Note (*) de MM. **Paul Bourgeois** et **Norbert Duffaut**, transmise par M. Charles Dufraisse.

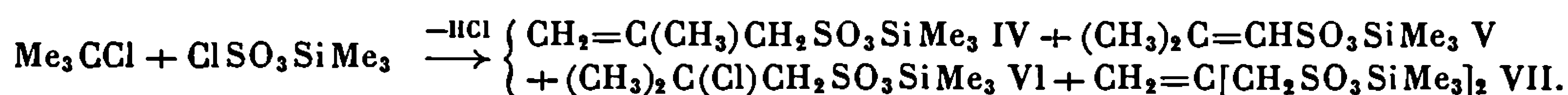
Les auteurs ont étudié l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur le chloro-2 méthyl-2 propane et l'acétoxy-2 méthyl-2 propane. Ils obtiennent des esters siliciés correspondant essentiellement à des acides éthyléniques mono et disulfoniques. Ils en ont déterminé la structure.

Suter et Campaigne ([1]) avaient montré que l'acide sulfurique concentré réagissait à chaud sur le chloro-2 méthyl-2 propane pour donner du gaz chlorhydrique et des polymères du méthyl-2 propène. En aucun cas, ils n'obtenaient de dérivés sulfoniques.

Pour notre part, nous avons étudié l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle, I, que nous avons déjà montré être un bon agent de sulfonation ([2]), d'une part sur le chloro-2 méthyl-2 propane, II, d'autre part, sur l'acétoxy-2 méthyl-2 propane, III. Dans les deux cas, nous synthétisons des esters siliciés correspondant à des acides éthyléniques mono- et disulfoniques.

1° Par action de I sur le chloro-2 méthyl-2 propane à température ambiante, nous obtenons, d'une part, avec un rendement de 55 %, un mélange d'esters triméthylsiliciés des deux acides éthyléniques monosulfoniques isomères IV et V, d'un chloroacide monosulfonique VI et, d'autre part, un ester bis-(triméthylsilicié) de l'acide éthylénique disulfonique VII (Rdt 35 %).

La réaction est la suivante :



$$Me_3CCl + ClSO_3SiMe_3 \xrightarrow{-HCl} \begin{cases} CH_2{=}C(CH_3)CH_2SO_3SiMe_3\ \text{IV} + (CH_3)_2C{=}CHSO_3SiMe_3\ \text{V} \\ + (CH_3)_2C(Cl)CH_2SO_3SiMe_3\ \text{VI} + CH_2{=}C[CH_2SO_3SiMe_3]_2\ \text{VII}. \end{cases}$$

Les dérivés IV et V sont séparés sous forme de leurs sulfonamides. VI est isolé après bromation des composés éthyléniques précédents.

a. Le N-benzylsulfonanilide obtenu à partir de IV (55 % du mélange), fond à 78-79°. Il est identique au même dérivé de l'acide méthyl-2 propène-2 sulfonique ([3]).

L'étude du spectre R. M. N. permet de confirmer la structure de IV. En effet, nous notons les signaux suivants, $CH_2{=}$: massif à $5{,}1.10^{-6}$; $-CH_2-$: doublet à $3{,}65.10^{-6}$; CH_3 : massif à $1{,}9.10^{-6}$.

Signalons que nous avons également synthétisé l'ester IV par action du méthyl-2 propène-2 sulfonate de sodium sur le triméthylchlorosilane.

b. Le N-benzylsulfonanilide obtenu à partir de V (30 % du mélange), fond à 88-89°. Il est identique au dérivé correspondant à l'acide méthyl-2 propène-1 sulfonique. Ce dernier, non signalé dans la littérature, a été

obtenu par hydrolyse de son ester silicié, que nous avons synthétisé par action de I sur le triméthylsilyl-1 méthyl-2 propène-1 (3).

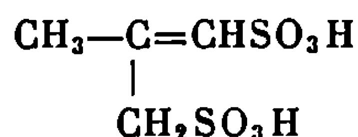
La structure de V est confirmée par R. M. N. Nous notons les signaux suivants : CH=, massif à $6{,}05.10^{-6}$; CH_3, doublets à 2,1 et $1{,}9.10^{-6}$.

c. Le composé VI (15 % du mélange) est le chloro-2 méthyl-2 propane sulfonate de triméthylsilyle. Sa structure a été déterminée par spectrographie R. M. N. En effet, nous notons les signaux suivants : CH_2 : singulet à $3{,}55.10^{-6}$; CH_3 : singulet à $1{,}8.10^{-6}$.

En ce qui concerne le composé disulfonique, il est permis de penser qu'il correspond au méthylsulfonate-2 propène-2 sulfonate-1 de bis-(triméthylsilyle) VII.

A partir de ce dernier, nous préparons le chlorure de disulfonyle F 79-80° et le disulfonanilide F 170-171°.

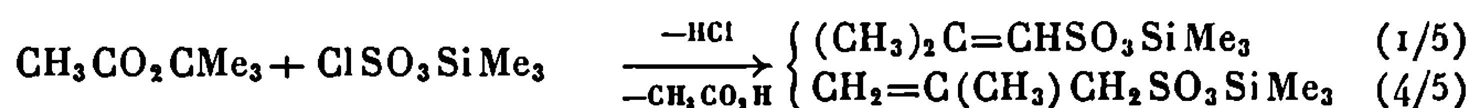
Suter et coll. (4) indiquent des points de fusion identiques pour les dérivés qu'ils pensent correspondre à l'acide méthyl-2 propène-2 disulfonique-1.3, VIII :



Toutefois, la spectrographie R. M. N. effectuée sur VII, identique au produit de Suter que nous avons synthétisé dans les mêmes conditions que cet auteur, est en faveur de la structure que nous proposons. En effet, nous notons uniquement à $5{,}5.10^{-6}$ un signal caractéristique des protons $CH_2=$ et à 4.10^{-6}, un signal d'intensité double du précédent que nous attribuons aux protons CH_2 en α des groupements sulfoniques. Nous ne notons pas de signal d'un proton d'un groupe méthyle.

2° Le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit d'une manière analogue sur l'acétoxy-2 méthyl-2 propane. Lorsque nous utilisons les quantités stœchiométriques, nous obtenons un mélange des deux mêmes esters siliciés éthyléniques monosulfoniques IV et V décrits précédemment (Rdt 75 %).

L'équation de la réaction est la suivante :



Lorsque nous faisons réagir deux molécules de I sur une molécule d'ester, nous obtenons le composé disulfonique VII.

Enfin, signalons que le complexe « Dioxane, SO_3 » en présence de triméthylchlorosilane, réagit d'une manière analogue sur II et III pour donner les mêmes esters sulfoniques dans des proportions sensiblement équivalentes.

En conclusion, des réactifs de sulfonation plus doux que l'acide sulfurique, tels que le chlorosulfonate de triméthylsilyle ou le « Dioxane, SO_3 » en présence de triméthylchlorosilane, permettent la sulfonation du chloro-2

méthyl-2 propane et de l'acétoxy-2 méthyl-2 propane. Nous synthétisons avec de bons rendements des esters sulfoniques siliciés distillables dont nous avons déterminé la structure. Par hydrolyse de ces derniers, nous obtenons facilement les acides correspondants. Les autres méthodes connues ne permettent de préparer que les sels métalliques à partir desquels il est souvent difficile de régénérer ces acides sulfoniques.

Composés sulfoniques siliciés nouveaux :

Méthyl-2 propène-2 sulfonate de triméthylsilyle : $É_2$ 88-90°; n_D^{20} 1,4437; d_4^{20} 1,055. I. A. : cal., 269; tr., 264. $C_7H_{16}O_3SSi$: calculé %, S 15,38; Si 13,46; trouvé %, S 15,30; Si 13,51.

Méthyl-2 propène-1 sulfonate de triméthylsilyle : $É_{0,5}$ 83-84°; n_D^{20} 1,4501; d_4^{20} 1,004. I. A. : cal., 269; tr., 268. $C_7H_{16}O_3SSi$: calculé %, S 15,38; Si 13,46; trouvé %, S 15,34; Si 13,50.

Chloro-2 méthyl-2 propane sulfonate de triméthylsilyle : $É_{0,5}$ 90-92°; n_D^{20} 1,4542; d_4^{20} 1,092. I. A. : cal., 229; tr., 228. $C_7H_{17}ClO_3SSi$: calculé %, S 13,08; Cl 14,52; Si 11,45; trouvé %, S 12,30; Cl 13,25; Si 11,60.

Méthylsulfonate-2 propène-2 sulfonate-1 de bis-(triméthylsilyle) : $É_0$ 170-175°, solide extrêmement hygroscopique. I. A. : cal., 307; tr., 311. $C_{10}H_{24}O_6S_2Si_2$: calculé%, S 17,77; Si 15,55; trouvé %, S 17,54; Si 15,67. Bis-(N-N-diéthyl)disulfonamide, F 92-93°.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) E. CAMPAIGNE et C. M. SUTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 880.

(2) R. CALAS, P. BOURGEOIS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 243.

(3) C. M. SUTER, J. D. MALKEMUS et S. A. ARCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1594.

(4) C. M. SUTER et J. D. MALKEMUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 978.

(Laboratoire de Chimie organique, Laboratoire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le dichloro-2.4 pentane dans la réaction de Friedel-Crafts.* Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Suzanne Gelin** et M. **Bernard Chantegrel**, présentée par M. Georges Champetier.

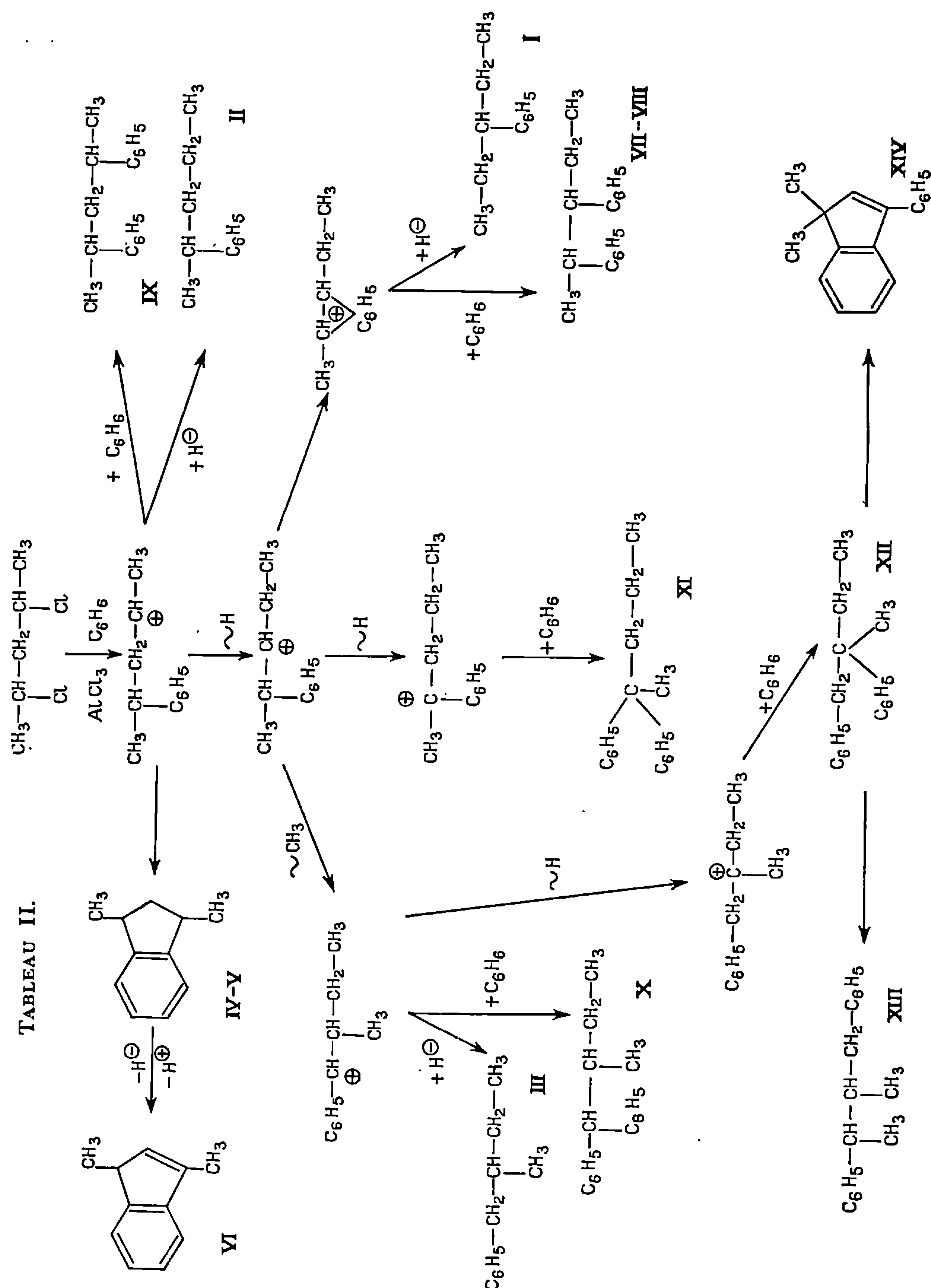
Le dichloro-2.4 pentane a été introduit dans la réaction de Friedel et Crafts avec le benzène. Trois monophénylpentanes et sept diphénylpentanes ont été identifiés. Trois composés bicycliques se forment : le diméthyl-1.3 indane, le diméthyl-1.3 indène et le diméthyl-1.1 phényl-3 indène. Un mécanisme de la réduction des ions carbonium est avancé.

Un certain nombre de di- et polyhalogénures aliphatiques ont déjà été condensés sur le benzène en présence de catalyseurs Friedel-Crafts [([1]), ([2])]. Les dichloroalcanes conduisent à des composés diphénylés, monophénylés et cycliques. Lorsqu'un des atomes d'halogène est primaire, un haloalcane monophénylé peut être isolé ([2]). La présence de dérivés monophénylés s'explique par une réduction d'ions carbonium par des ions hydrures, dont l'origine n'a été que rarement précisée. La formation intermédiaire de diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène permet à Nenitzescu et Isăcescu ([3]) d'expliquer la présence d'éthylbenzène et de diméthyl-9.10 anthracène dans la réaction de Friedel-Crafts du chlorure de vinyle sur le benzène. L'origine de ces ions hydrures peut être aussi un hydrogène

TABLEAU I.

		% relatifs. A.	% relatifs. B.
Composés monophénylés :			
I.	Phényl-2 pentane	65	82
II.	Phényl-3 pentane	13	14
III.	Méthyl-2 phényl-1 butane	5	} 2 (III, IV, V)
IV.	*trans*-diméthyl-1.3 indane	3	
V.	*cis*-diméthyl-1.3 indane	5	
VI.	Diméthyl-1.3 indène	9	2
	Rdt en composés monophénylés (%)	47	32
Composés diphénylés :			
VII.	*Thréo*-diphényl-2.3 pentane	7	5
VIII.	*Érythro*-diphényl-2.3 pentane	67	12
IX.	*Thréo*-diphényl-2.4 pentane	0	8
X.	Méthyl-2 diphényl-1.1 butane	4	23
XI.	Diphényl-2.2 pentane	Traces	11
XII.	Méthyl-2 diphényl-1.2 pentane	»	30
XIII.	Méthyl-2 diphényl-1.3 butane (*)	13	3
XIV.	Diméthyl-1.1 phényl-3 indène	9	8
	Rdt en composés diphénylés (%)	18	23

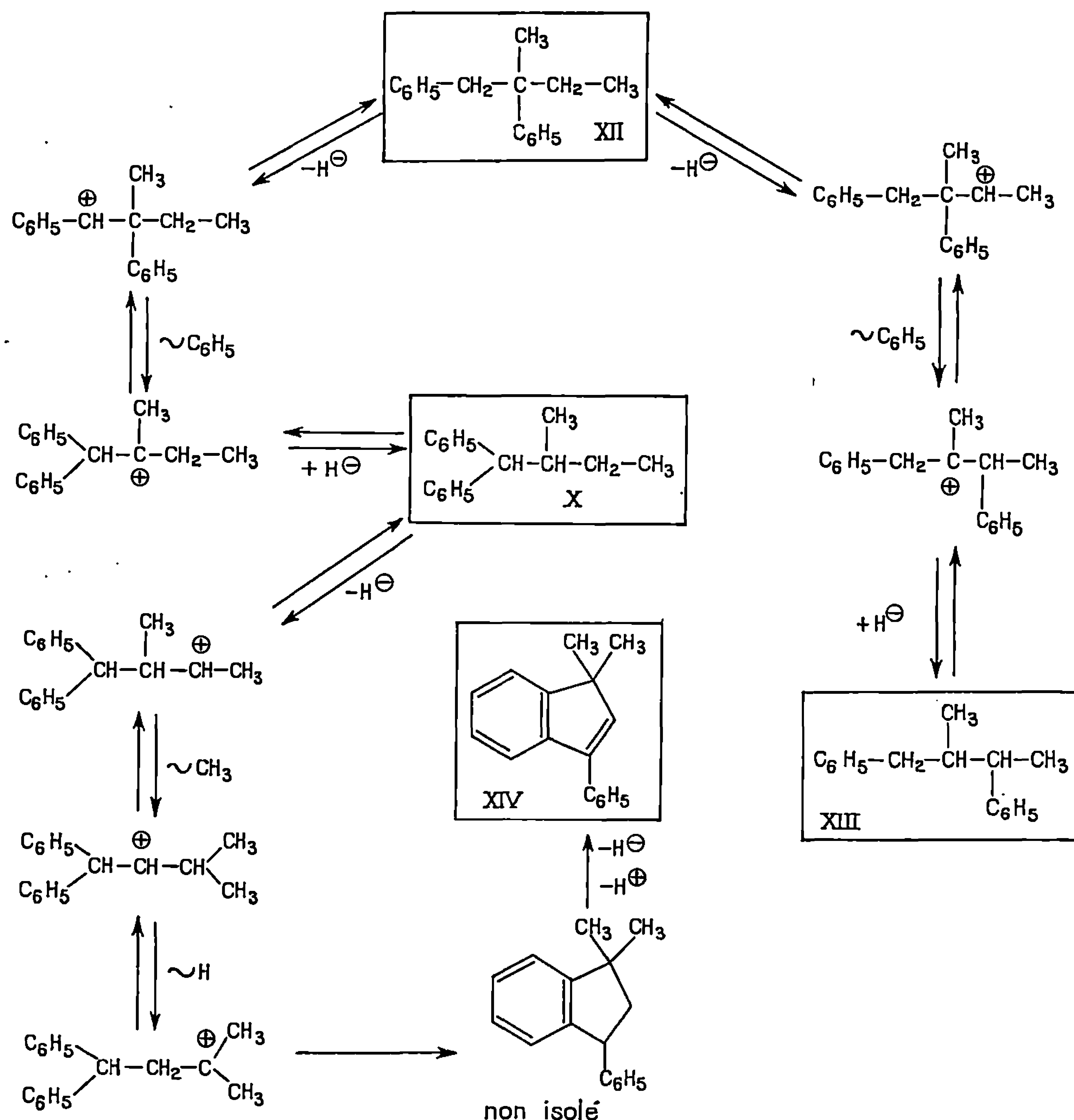
(*) Les deux formes sont présentes mais n'ont pu être séparées convenablement.



tertiaire. C'est ainsi que Schmerling ([4]), par addition de méthylcyclopentane et de décahydronaphtalène au milieu réactionnel, obtient principalement des composés de réduction. Le dichloro-1.1 méthyl-3 butane possédant un hydrogène tertiaire explique la formation du diméthyl-1.1 indane.

TABLEAU III.

Mécanisme de l'isomérisation de XII en X, XIII et XIV.



Aucune étude n'a été effectuée sur des dérivés β-dihalogénés, les halogènes étant tous deux secondaires. Notre attention s'est portée sur le dichloro-2.4 pentane. Après des essais préliminaires, nous avons sélectionné deux conditions expérimentales, le dihalogénure étant en solution 1M dans le benzène :

	$AlCl_3$.	Température (°C).	Temps de réaction (h).
Conditions A.............	0,5 M	0	10
» B.............	0,16 M	25	3

Les composés monophénylés I à VI et diphénylés VII à XIV ont été identifiés ([6]). La composition du mélange de ces hydrocarbures est donnée dans le tableau I. Le mécanisme de leurs formations est proposé dans le tableau II. Au niveau des ions intermédiaires, il y a compétition entre

l'attaque par un ion hydrure, l'attaque par une molécule de benzène ou la migration, suivant le cas, soit d'un ion hydrure, soit d'un groupement phényle ou méthyle. La formation de XIII et de XIV proviendrait du réarrangement d'ions carbonium issus de XII et X. En soumettant XII à l'action conjuguée d'$AlCl_3$ et de chlorure de tertiobutyle servant d'accepteur d'ion hydrure ([5]) (conditions A), il s'isomérise en X, XIII et XIV; dans les mêmes conditions X s'isomérise en XIII et XIV. Le mécanisme proposé de ces isomérisations est décrit dans le tableau III. Les deux indènes VI et XIV se forment en donnant des ions hydrures, ce qui permet d'élucider le mécanisme de l'obtention des composés monophénylés I, II et III. Il est toutefois difficile de faire un bilan des ions hydrures car les indènes se polymérisent partiellement en présence de chlorure d'aluminium.

(*) Séance du 12 février 1968.

([1]) F. A. Drahowzal, *Friedel-Crafts and relaied Reactions*, II, part I, G. A. Olah éd., Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1964, p. 417-475.

([2]) D. L. Ransley, *J. Org. chem.*, 31, 1966, p. 3595.

([3]) C. D. Nenitzescu et A. Isacescu, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1100.

([4]) L. Schmerling, R. W. Welch et J. P. Luvisi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2636.

([5]) R. M. Roberts, A. A. Khalaf et R. N. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2846.

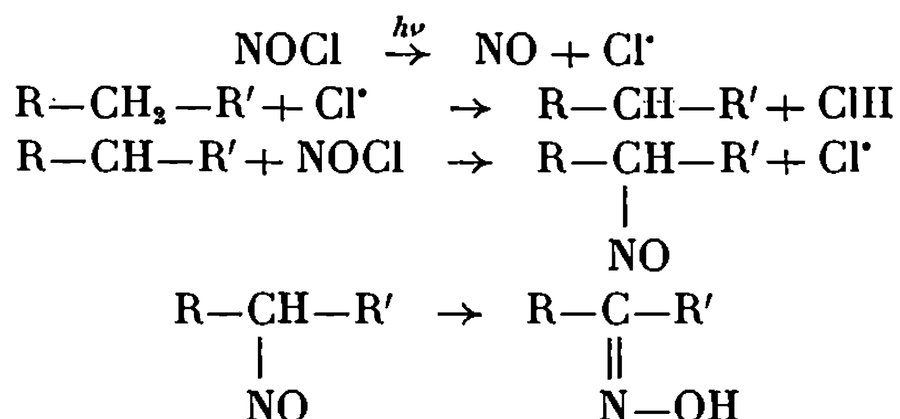
([6]) Les 14 composés obtenus dans la réaction ont été isolés par chromatographie préparative et comparés à des échantillons authentiques synthétisés par d'autres voies. Les composés VII, VIII, X, XI, XII et XIII non cités jusqu'ici dans la littérature seront décrits dans un mémoire ultérieur.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon,*
Service de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oximation photochimique par le chlorure de nitrosyle des hydrocarbures saturés.* Note (*) de MM. **Michel Julliard** et **André Guillemonat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action photochimique du chlorure de nitrosyle a été étudiée sur des hydrocarbures aliphatiques et arylaliphatiques. Les résultats obtenus ainsi que ceux précédemment publiés par d'autres auteurs ne sont pas explicables par le mécanisme réactionnel généralement admis.

Découverte par Lynn [(1), (2), (3)] en 1919, l'action photochimique du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures saturés n'a été reprise qu'en 1936 par Mitchell (4). Après cette date les travaux se font plus nombreux. Douarma et Carmody (5), Naylor et Anderson (6) proposent le mécanisme suivant pour cette réaction



Ce mécanisme est adopté, à quelques petites modifications près, par tous les auteurs suivants [(7), (8), (9), (10), (19), (20)].

Cependant sur le vu des résultats expérimentaux publiés [*voir* également (11) à (18)] une objection se présente à l'esprit. La deuxième étape de ce mécanisme est identique à celle de la chloration photochimique des hydrocarbures par le chlore. Il devrait en résulter que les points d'attaque soient identiques pour l'oximation et pour la chloration. Or il n'en est rien.

Il nous a paru dès lors intéressant d'étudier l'oximation photochimique par le chlorure de nitrosyle d'une série d'hydrocarbures aliphatiques et arylaliphatiques et de déterminer pour chacun les proportions respectives d'oximes isomères formées. A cet effet les oximes qui se séparent du milieu réactionnel sous forme d'une huile saturée d'acide chlorydrique sont, après neutralisation de l'huile, extraites à l'éther et hydrolysées en cétones. Ces cétones sont dosées en chromatographie gazeuse (colonne Lac 728 de 5 à 7,5 m) et aussi souvent que possible par l'étude du spectre R. M. N. du mélange. Pour ces deux méthodes les cétones de référence nécessaires ont été synthétisées.

Les sources lumineuses utilisées ont été le soleil, des lampes à filament de tungstène et des lampes à vapeur de mercure. Les résultats obtenus avec ces dernières sont légèrement différents de ceux qu'on obtient avec

les deux premières sources. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Hydrocarbures.	Cétones obtenues après hydrolyse des oximes.	Soleil ou lampe à incandescence. Par chromato. (%).	Soleil ou lampe à incandescence. Par R.M.N. (%).	Lampe à vapeur de mercure. Par chromato. (%).	Lampe à vapeur de mercure. Par R.M.N. (%).
Hexane....	CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3	50	–	50	–
	CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_2—CH_3	50	–	50	–
Heptane...	CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3	40	–	39	–
	CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3	40	–	41	–
	CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_2—CH_2—CH_3	20	–	20	–
Méthyl-2 pentane...	$(CH_3)_2$—CH—CO—CH_2—CH_3	27	–	31	33
	$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CO—CH_3	73	–	69	67
Méthyl-3 pentane..	CH_3—CO—CH (CH_3)—CH_2—CH_3	100	–	100	–
n-propyl-benzène..	C_6H_5—CO—CH_2—CH_3	44,4	50	50	–
	C_6H_5—CH_2—CO—CH_3	55,6	50	50	–
n-butyl-benzène..	C_6H_5—CO—CH_2—CH_2—CH_3	34	46	31	37
	C_6H_5—CH_2—CO—CH_2—CH_3	26	21	26	20
	C_6H_5—CH_2—CH_2—CO—CH_3	40	33	42	43

Pour l'hexane et l'heptane nos résultats sont en accord avec ceux précédemment obtenus par différents auteurs [(4), (19)], quant à ceux concernant les autres hydrocarbures ils sont inédits.

L'ensemble de ces faits expérimentaux et de ceux précédemment publiés [*voir* en particulier (19)] montrent :

1° Que l'oximation porte uniquement sur les carbones secondaires à l'exclusion des primaires et des tertiaires. Or on sait qu'au contraire pour la chloration photochimique les réactivités décroissent dans l'ordre $CH > CH_2 > CH_3$.

2° Si nous ne considérons que l'attaque des groupements CH_2 on constate que les proportions des différents isomères formés ne sont pas les mêmes pour la chloration et pour l'oximation. Par exemple, la chloration du phényl-1 propane donne pour le rapport phényl-1 chloro-1 propane/phényl-1 chloro-2 propane la valeur 3 (21) alors que pour l'oximation le rapport correspondant est sensiblement 1. Autrement dit les réactivités des deux CH_2 du phényl-1 propane vis-à-vis du chlorure de nitrosyle sont les mêmes, elles sont dans le rapport de 3 à 1 vis-à-vis du chlore.

Le mécanisme rappelé plus haut et généralement adopté pour l'oximation photochimique par le chlorure de nitrosyle ne rend donc pas compte des

faits expérimentaux. Nous poursuivons notre étude en vue de tenter de résoudre cette question.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) LYNN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 368.
(2) LYNN et HILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 645.
(3) LYNN et ARKLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 1045.
(4) MITCHELL, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1005.
(5) L. G. DOUARMA et D. J. CARMODY, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 635.
(6) NAYLOR et ANDERSON, *J. Org. Chem.*, 20, 1953, p. 115.
(7) E. MULLER et H. METZGER, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 165.
(8) E. MULLER et H. METZGER, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1282.
(9) E. MULLER et H. METZGER, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 229.
(10) E. MULLER et H. METZGER, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1179.
(11) E. MULLER et H. METZGER, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1185.
(12) E. MULLER et H. METZGER, U. S. n° 2.880.333, 5 mai 1959.
(13) E. MULLER, Brit. n° 808.298, 4 février 1959.
(14) E. MULLER, Ger. n° 1.010.067, 13 juin 1957.
(15) BADISCH ANILIN et SODA FABRIK, Brit. n° 788.436, 2 janvier 1958.
(16) MARTELLO, LEMETRE et CAPRARA, *Chimica e Industria*, 38, 1956, p. 932.
(17) B. BROWN, U. S. n° 2.719.116, 27 septembre 1955.
(18) YOSHIKAZU ITO, *Bull. Soc. Chim.*, Japan, 29, 1956, p. 227.
(19) A. DESCHAMP, P. BAUMGARTNER et C. ROUX-GUERRAZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4514.
(20) M. PAPE, *Forlschitte der Chemischen Forschung*, 7, (3), 1967, p. 559.
(21) I. PARTCHAMAZAD et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 720.

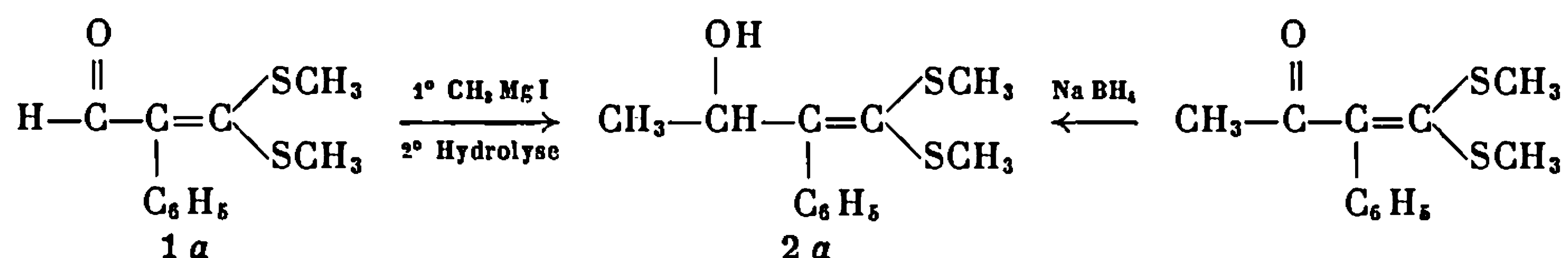
(École de Chimie et Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Marseille-Saint-Jérôme, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des magnésiens sur les dérivés diméthylés des dithioacides β-carbonylés.* Note (*) de M[lle] **Monique Saquet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition 1,2 de l'iodure de méthylmagnésium sur les dérivés diméthylés de trois dithioacides β-carbonylés conduit aux alcools correspondants avec de bons rendements. Le réarrangement en milieu acide de l'un de ces alcools est étudié.

Nous avons étudié récemment le réarrangement en milieu acide des alcools allyliques primaires et secondaires obtenus par réduction des dérivés diméthylés des dithioacides β-carbonylés 1 ([1]). De tels alcools peuvent également être obtenus par addition des magnésiens sur les cétones éthyléniques 1. Nous avons étudié l'addition de l'iodure de méthylmagnésium sur trois composés de ce type.

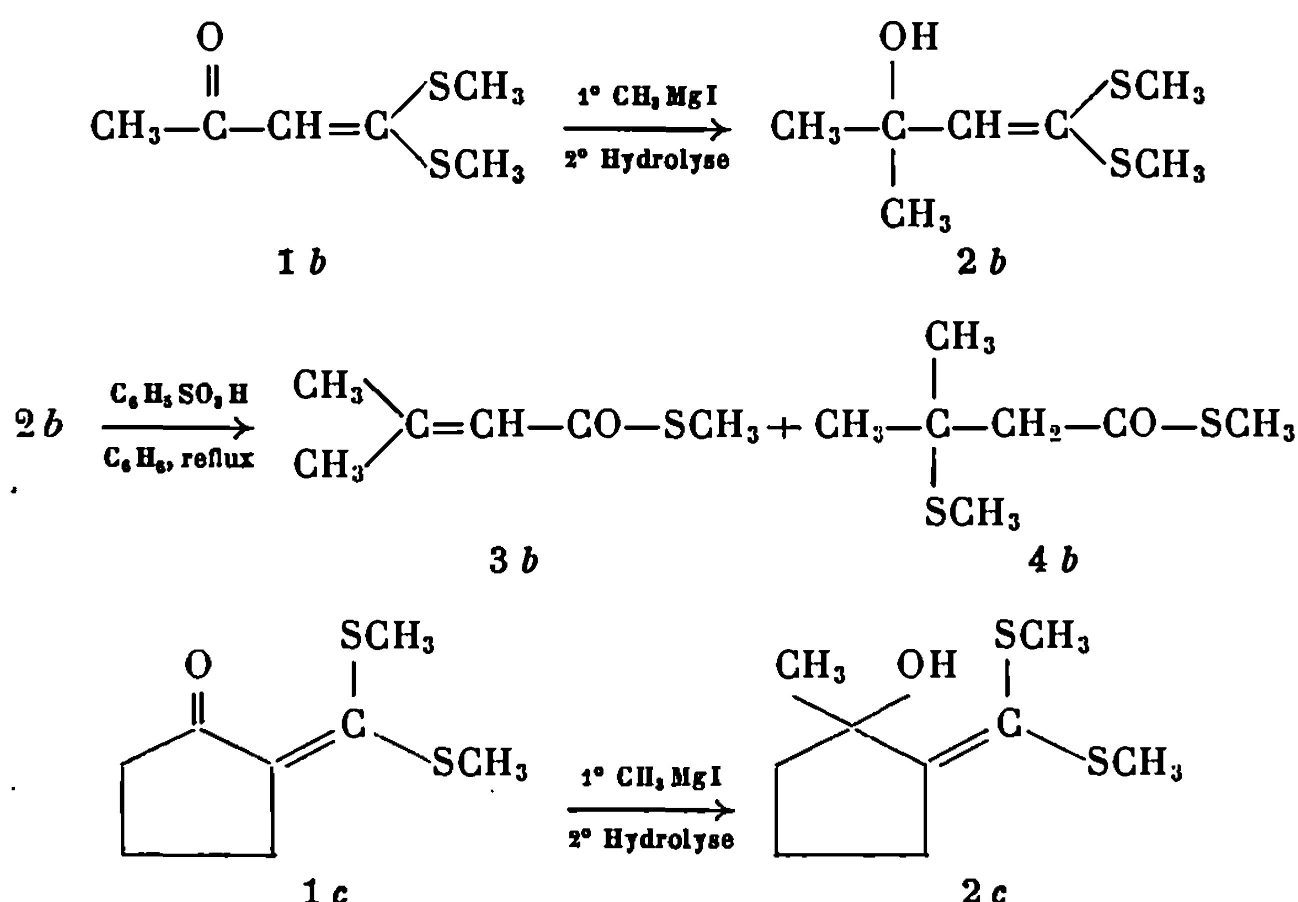
L'action de l'iodure de méthylmagnésium en excès sur l'aldéhyde 1 *a* dans l'éther à 0° conduit à une addition 1,2 quantitative. L'hydrolyse est effectuée par le chlorure d'ammonium, ce qui permet d'éviter le réarrangement de l'alcool formé 2 *a*. Cet alcool a été identifié par comparaison directe (spectres infrarouges et de R. M. N.) au composé obtenu par réduction par le borohydrure de sodium de la bis-(méthylthio)-4.4 phényl-3 butène-3 one-2 ([1]).



Nous n'avons pas observé d'addition 1,4; en opérant à 0°, en présence de chlorure cuivreux, dans l'éther ou dans le mélange 50-50 d'éther et de tétrahydrofuranne, nous n'avons isolé que le composé 2 *a* avec un bon rendement; dans le tétrahydrofuranne seul, avec ou sans chlorure cuivreux, l'aldéhyde de départ 1 *a* est intégralement récupéré.

De même les α-bis-(méthylthio)-méthylène cétones 1 *b* et 1 *c* réagissent dans les mêmes conditions avec l'iodure de méthylmagnésium et les alcools tertiaires 2 *b* et 2 *c* sont isolés comme le précédent avec de bons rendements. Ils n'ont pu être ni distillés, ni cristallisés mais leurs spectres de R. M. N. montrent qu'ils sont obtenus pratiquement purs. Leurs spectres infrarouges indiquent la présence d'une fonction alcool ($\nu_{OH} \sim 3100$ à 3 600 cm^{-1}). Le réarrangement de l'alcool 2 *b* dans le benzène à reflux en présence d'acide paratoluène sulfonique conduit aux thioesters 3 *b*

et 4 *b* attendus ([1]) isolés par chromatographie en phase vapeur avec des rendements respectifs de 17 et 65 %.



La tableau suivant donne les spectres de R. M. N. (solvant CCl_4) des différents composés nouveaux obtenus, ils sont enregistrés sur « Varian A-60 »; (s) : singulet; (m) : multiplet. Le signal du proton alcoolique est peu déplacé par variation de concentration.

Composé.	—SCH_3.	—CH_3.	—CH_2.	—CH=.	—OH.
2 *b*...	2,33 (s) et 2,34 (s)	1,35 (s)	–	6,11 (s)	3,69 (s)
3 *b*...	2,25 (s)	1,87 (∼s) et 2,13 (∼s)	–	5,91 (m)	–
4 *b*...	2,01 (s) et 2,27 (s)	1,37 (s)	2,73 (s)	–	–
2 *c*...	2,24 (s) et 2,27 (s)	1,40 (s)	1,5 à 2,8 (m)	–	3,73 (s)

Remarque. — Dans les mêmes conditions que ci-dessus, les magnésiens du bromobenzène et du chlorure de benzyle réagissent également sur l'aldéhyde éthylénique 1 *a* pour donner les alcools correspondants déjà décrits ([1]). Cependant ils sont obtenus beaucoup moins purs que les précédents.

(*) Séance du 4 mars 1968.

([1]) M. Saquet et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1582 et 3969.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité radicalaire en milieu acide des alcoyl-thiazoles* (1). Note (*) de MM. **Gaston Vernin** et **Henri J. M. Dou**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité radicalaire en milieu acide vis-à-vis des radicaux libres phényle, du thiazole et de certains alcoyl-thiazoles a été établie par la méthode des réactions de compétition avec le benzène. On met ainsi en évidence la forte augmentation de la réactivité de la position 2 de l'hétérocycle. Les valences libres et les énergies de polarisation radicalaire expérimentales ont d'autre part été calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus, en utilisant pour le paramètre β (intégrale de résonance carbone-carbone) la valeur habituellement utilisée en série aromatique : 17 kcal.

1. Généralités. — La phénylation radicalaire de l'hétérocycle thiazole a tout d'abord été effectuée en milieu acétique (2). La protonation de la molécule perturbe la répartition électronique du système hétéroaromatique et provoque une augmentation de la réactivité de la position 2 qui est adjacente à l'atome d'azote.

A la suite des travaux de Mme Bonnier et Court (3) qui utilisent un milieu réactionnel contenant un acide fort, ce qui protone effectivement toutes les molécules, nous avons utilisé pour notre étude le mélange : acide acétique, anhydride acétique, acide chlorhydrique, ou les acides trifluoroacétique et trichloracétique.

Avec ce dernier acide, cependant, on n'obtient pas les mêmes résultats qu'avec les autres acides forts, car l'encombrement stérique au niveau des positions adjacentes à l'atome d'azote de l'anion trichloracétate diminue la réactivité de ces positions.

Tableau I.

Influence de l'acidité du milieu sur la répartition des isomères phénylés du thiazole et du méthyl-4 thiazole à 115°C.

	Thiazole.		Méthyl-4 thiazole.	
Acides.	-2.	-4 et -5.	-2.	-5.
Acide acétique	82,5	17,5	75	25
» trifluoroacétique	96,5	3,5	90	10
» trichloracétique	94	6	–	–
» trichloracétique en solution dans CH_3NO_2	72	28	–	–
» trichloracétique en solution acétique	87,5	12,5	–	–
» acétique + anhydride acétique + acide chlorhydrique	96	4	91,5	8,5

TABLEAU II.

Phénylation du thiazole et des alcoyl-thiazoles en solution dans l'acide trifluoroacétique par le peroxyde de benzoyle en réaction de compétition avec le benzène à 80°C.

Hétérocycles thiazoliques.	Réactivité totale (K).	Positions nucléaires.	Facteurs partiels de vitesse (f_r).	Valences libres (F_r).	Énergies de polarisation radicalaire (E_r).
Thiazole	5,5	-2	30	0,450	2,025
		-5	3	0,423	2,479
		-4	0	—	—
Méthyl-2 thiazole	0,6	-5	2,5	0,418	2,49
		-4	1,05	0,398	2,53
Méthyl-4 thiazole	7,5	-2	40,5	0,482	2,36
		-5	4,5	0,439	2,46
Alcoyl-5 thiazoles	7	-2	41,5	0,483	2,358
		-4	0,5	0,382	2,567

2. RÉSULTATS OBTENUS. — En même temps qu'une augmentation de réactivité de la position 2, on observe une diminution importante du pourcentage en produits secondaires et notamment en dithiazolyles et en benzoate de thiazolyles. Ceci pourrait être dû à



$$CH_3COOH + \Phi COO^{\bullet} \rightarrow \Phi COOH + CH_3COO^{\bullet},$$

cette réaction interdisant alors



$$2\,ThH + 2\,\Phi COO^{\bullet} \rightarrow Th - Th + 2\,\Phi COOH.$$

On observe aussi une augmentation de la réactivité de la position 2, mais, alors que dans certains hétérocycles toutes les positions adjacentes à l'atome d'azote voient leur réactivité augmenter, dans les dérivés thiazoliques, la position 4 ne se comporte pas de la même manière, son augmentation de réactivité n'est pas aussi importante que pour la position 2.

La réactivité de la position 2, qui est de 2,14 en milieu neutre [4] (ceci par rapport à une position du benzène) passe à 6,2 en milieu acétique (ou sans doute la totalité des molécules n'est pas protonée) et finalement à 30 en milieu fortement acide. De même, la réactivité de la position 2 du diméthyl-4.5 thiazole qui est de 7,8 en milieu acétique et de 4,5 en milieu neutre, devient de 72 en milieu acide fort (*cf.* tableau II).

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les méthodes de phénylation ont été décrites dans les articles de base [(3), (5)]; en milieu acétique on utilise 5 cm³ d'acide pour 1 cm³ de thiazole. En milieu fortement acide on utilise 4 cm³ d'acide acétique, 1 cm³ d'anhydride acétique et 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pour 1 cm³ de thiazole. Enfin, dans le cas de l'acide trifluoroacétique on utilise 4 à 5 cm³ d'acide pour 1 cm³ de thiazole. Dans le cas de l'acide trichloracétique, on peut opérer soit en solution dans

le nitrométhane, soit dans l'acide fondu. Les résultats de ces réactions concernant le thiazole et le méthyl-4 thiazole sont rassemblés dans le tableau I.

Dans les réactions de compétition à 80°C avec le benzène, le mode opératoire est identique, mais on utilise des quantités équimoléculaires de substrat et de composé témoin soit au total 2/100 de mole. La quantité de peroxyde de benzoyle utilisée est de 0,24 g, soit 1/20 de mole. Les résultats concernant ces réactions de compétition sont rassemblés dans le tableau II où les facteurs partiels de vitesse, les valences libres et les énergies de polarisation radicalaire ont été calculés selon la méthode habituelle ([5]).

(*) Séance du 4 mars 1968.

([1]) Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

([2]) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Tetrahedron Letters*, 41, 1965, p. 897.

([3]) Mme J. Bonnier et J. Court, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 133.

([4]) H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Tetrahedron Letters*, n° 23, 1967, p. 2223.

([5]) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1967, p. 4514-4523; G. Vernin, *Thèses Sciences*, Marseille, mai 1968 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences, Section Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse, Marseille, 13 , *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination des signes des couplages proton-proton dans les énynes :* (trans) *méthoxy*-1 *butène*-1 *yne*-3 *et* (trans) *méthoxy*-1 *pentène*-1 *yne*-3. Note (*) de Mmes **Rose-Marie Lequan** et **Marie-Paule Simonnin**, présentée par M. Henri Normant.

Les signes des couplages proton-proton dans deux énynes *cis* ont fait l'objet d'une Note précédente [1]. Nous reportons ici l'étude de ces signes dans leurs isomères *trans*, préparés selon la méthode décrite par Arens [[2], [3]] : les (*trans*) méthoxy-1 butène-1 yne-3 (I) et méthoxy-1 pentène-1 yne-3 (II) :



Il existe une grande analogie entre les spectres de ces énynes *cis* et *trans*. Toutefois, dans le cas de ces derniers, un couplage entre les protons du groupe méthoxy et les protons éthyléniques, est observable. La littérature fournit quelques exemples de couplages à travers l'oxygène du méthoxy [[4], [5]]. La grandeur de ces couplages semble donc dépendre de la stéréochimie de la molécule.

TABLEAU I.

	δ_A.	δ_M.	δ_K.	δ_X.	$^3J_{AM}$.	J_{MX}.	J_{AX}.	$^5J_{MK}$.	$^4J_{AK}$.
(I).......	6,90	4,82	3,56	2,76	12,9$_5$	2,4$_0$	0,5$_2$	0,3$_2$	0,3$_2$
(II).......	6,74	4,81	3,53	1,85	12,8$_5$	2,3$_5$	0,5$_8$	0,3$_0$	0,2$_8$

Spectres enregistrés avec un appareil « Varian » A 60 (en liquide pur, le T. M. S. servant de référence interne).

Les spectres schématiques des deux énynes (I) et (II) sont représentés par les figures 1 et 2, ainsi que la numérotation des bandes utilisée au cours des expériences de double irradiation. Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux II et III.

TABLEAU II.

Double irradiation sélective (*) *de l'ényne* (I).

Raies irradiées.	Raies qui coalescent.	Δf (Hz).	Comparaison des signes.
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	35–36	—257,5	$^3J_{AM}.^4J_{MX} < 0$
9, 10, 11, ..., 16	33–34	—242,5	
17, 18, 19, ..., 24	33–35 (**)	—131	$^3J_{AM}.^5J_{AX} > 0$
25, 26, 27, ..., 32	34–36 (***)	—117	

(*) Double irradiation effectuée avec un découpleur homonucléaire « Varian » (type V 6058 A).

(**) Les raies 33 et 35 coalescent sur la raie 34 et l'on observe la raie 36 à champ fort.

(***) Les raies 34 et 36 coalescent sur la raie 35 et l'on observe la raie 33 à champ faible.

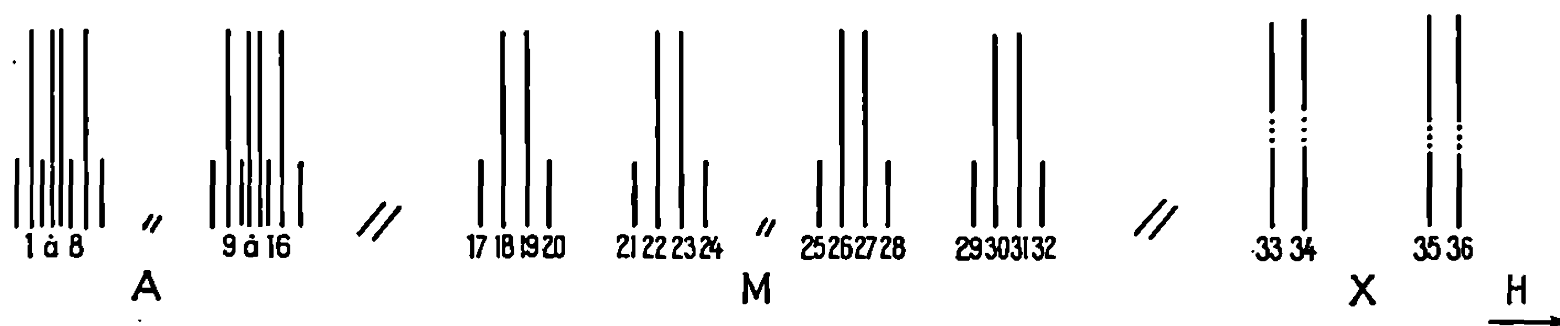


Fig. 1. — Spectre schématique des protons A, M et X de CH_3—O—CH=CH—C≡C—H (*trans*).
(K) (A) (M) (X)

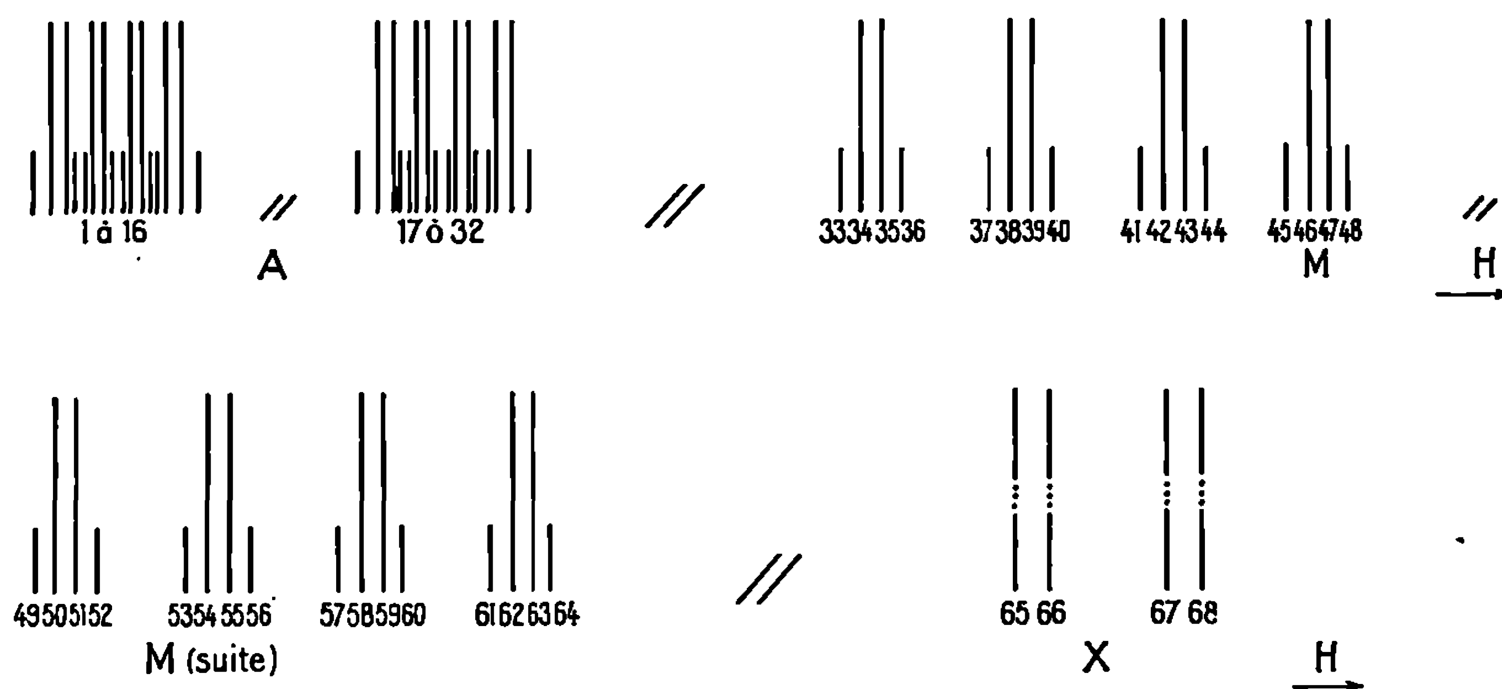


Fig. 2. — Spectre schématique des protons A, M et X de CH_3—O—CH=CH—C≡C—CH_3 (*trans*).
(K) (A) (M) (X)

Les couplages éthyléniques *trans* et *cis* étant de même signe ([6]) et ce dernier étant positif ([7]), il en résulte que, dans l'ényne (I) : ${}^3J_{AM} > 0$, ${}^4J_{MX} < 0$, ${}^5J_{AX} > 0$, dans l'ényme (II) : ${}^3J_{AM} > 0$, ${}^5J_{MX} > 0$, ${}^6J_{AX} < 0$.

TABLEAU III.

Double irradiation sélective de l'ényne (II).

Raies irradiées.	Raies qui coalescent.	Δf (Hz).	Comparaison des signes.
1, 2, 3, ..., 16	65-66	—298	${}^3J_{AM} \cdot {}^5J_{MX} > 0$
17, 18, 19, ..., 32	67-68	—287	
33, 34, 35, ..., 48	66-68 (*)	—184	${}^3J_{AM} \cdot {}^6J_{AX} < 0$
49, 50, 51, ..., 64	65-67 (**)	—170	

(*) Les raies 66 et 68 coalescent sur la raie 67, on observe la raie 65 à champ faible.
(**) Les raies 65 et 67 coalescent sur la raie 66, on observe la raie 68 à champ fort.

L'étude des ényne *trans* conduit aux mêmes conclusions que celles obtenues avec les énynes *cis* : les constantes de couplage à travers un nombre pair de liaisons sont négatives et celles à travers un nombre impair de liaisons sont positives. Les signes des constantes de couplage à longue

distance, dans les énynes, ne dépendent donc pas de la stéréochimie. L'alternance des signes avec le nombre des liaisons séparant les noyaux couplés a également été mise en évidence, récemment par Schaefer dans le méthyl-2 butène-1 yne-3 ([8]).

(*) Séance du 19 février 1968.

([1]) R. M. LEQUAN et M. P. SIMONNIN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 125.

([2]) P. P. MONTIJN, H. M. SCHMIDT, J. H. VAN BOOM, H. J. T. BOS, L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 271.

([3]) J. H. VAN BOOM, P. P. MONTIJN, M. H. BERG, L. BRAMDSMA et J. F. ARENS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 813.

([4]) R. T. HOBGOOD, G. S. REDDY et J. H. GOLDSTEIN, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 110.

([5]) A. A. BOTHNER-BY et R. K. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3451.

([6]) J. W. EMSLEY, J. FEENEY et L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetique Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 2, 1966, p. 682.

([7]) P. C. LAUTERBUR et R. J. KURLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3405.

([8]) H. M. HUTTON et T. SCHAEFER, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1165.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
Laboratoire de Spectrographie,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un mode effectif de préparation de la tritertiobutyl-2.4.6 phénylhydrazine. Extension à la triphényl-2.4.6 phénylhydrazine.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Jean-Claude Vernières**, présentée par M. Henri Normant.

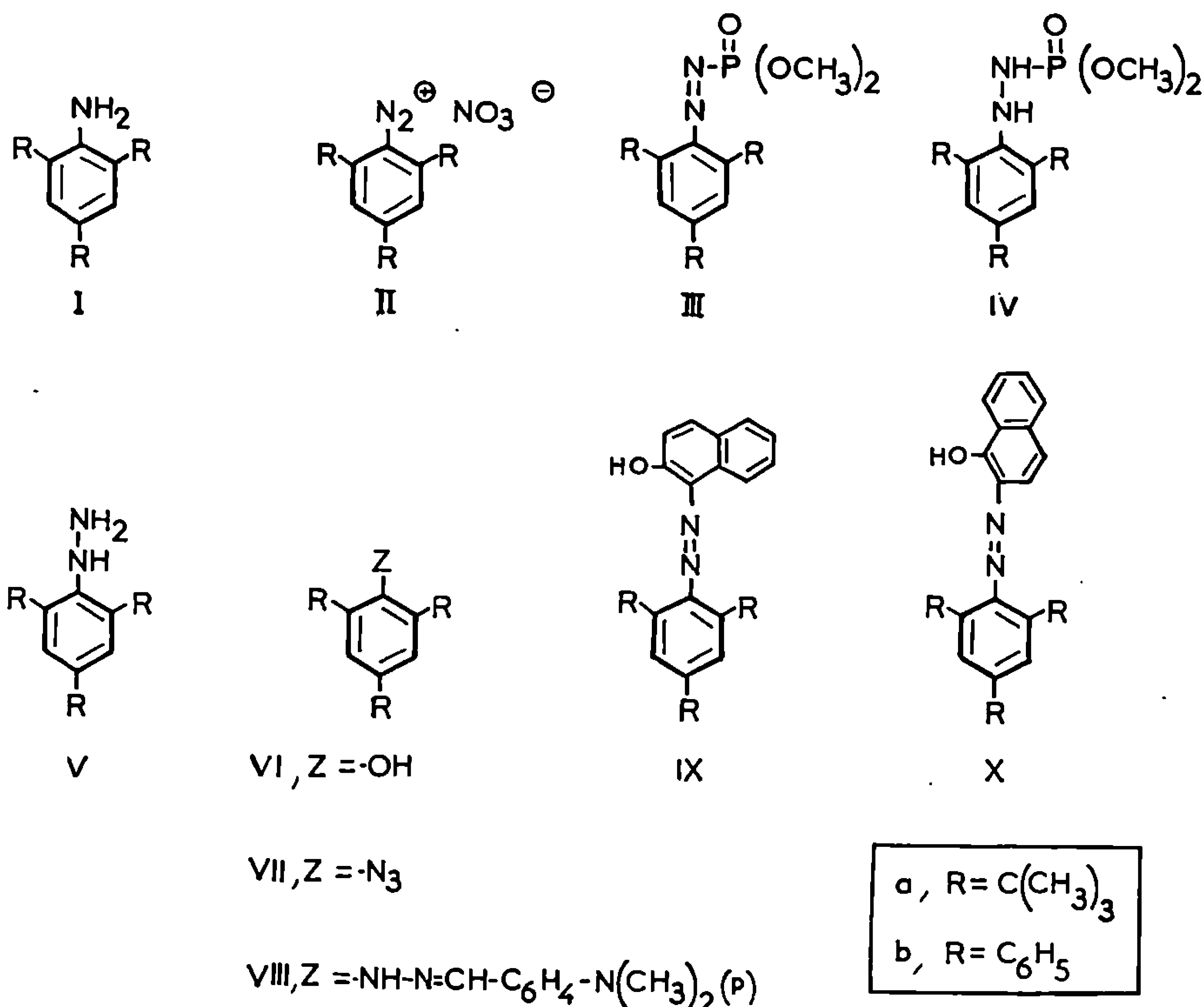
Les hydrazines trisubstituées (V *a*) et (V *b*), qui ne peuvent être obtenues par réduction au bisulfite des sels de diazonium correspondants, (II *a*) et (II *b*), sont préparées en copulant ces derniers sur le phosphite diméthylique, puis en soumettant les azophosphonates formés à une réduction suivie d'hydrolyse. Ces hydrazines se condensent sur la naphtoquinone-1.2 en fournissant le mélange des azoïques (IX) (*a* ou *b*) et (X) (*a* ou *b*), qui sont directement accessibles par ailleurs à partir des sels (II *a*) et (II *b*).

Lorsqu'on cherche à les préparer par la méthode classique de diazotation aux nitrites, les sels de diazonium dérivés de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline (I *a*), très peu stables, réagissent instantanément sur les nucléophiles présents dans le milieu. Nous l'avons montré [1], notamment, en traitant l'amine (I *a*) dans l'acide acétique par le nitrite d'isoamyle. Ultérieurement, P. C. Myhre et coll. [2] ont, de même, signalé que le fluoborate de tritertiobutyl-2.4.6 benzènediazonium ne peut être isolé car il se décompose spontanément en dérivé fluoré correspondant.

Toutefois, d'après une récente publication [3], la tritertiobutyl-2.4.6 phénylhydrazine aurait été isolée, sous forme de chlorhydrate, après réduction au bisulfite de sodium d'un sel de diazonium préparé à partir de l'aniline (I *a*) en milieu aqueux. Ce résultat, manifestement en désaccord avec ceux que nous avions trouvés, nous a amenés à réexaminer le processus de diazotation mis en œuvre par les auteurs, c'est-à-dire l'action de $NaNO_2$ et HCl aqueux sur une solution acétique de (I *a*).

Nous avons bientôt constaté que les produits qui se forment dans ces conditions sont pour la plupart identiques à ceux que nous avions déjà isolés lors de la diazotation par le nitrile d'isoamyle [1]. Ils proviennent, soit de la décomposition du cation diazonium dérivé de (I *a*), comme le chloro-1 tritertiobutyl-2.4.6 benzène et l'acétoxy-1 tritertiobutyl-2.4.6 benzène, soit d'une détertiobutylation de l'amine suivie de nitration, comme la nitro-4 ditertiobutyl-2.6 aniline. Nous avons pu déceler en outre dans la solution la présence d'un sel de diazonium qu'on a caractérisé par son produit de copulation sur le β-naphtol. Toutefois, l'analyse centésimale et l'étude spectrographique de cet azoïque, $C_{24}H_{27}N_3O_3$, F_{inst} 170-171°, révèlent que le sel de diazonium dont il dérive correspond à une amine nitrée après désalcoylation, probablement la nitro-2 ditertiobutyl-4.6 aniline, car l'isomère nitré en 4, mentionné plus haut, n'est pas diazoté dans ces conditions [*voir* [4]].

Bien que l'analyse centésimale donnée par les auteurs pour la tritertiobutyl-2.4.6 phénylhydrazine, sous forme de chlorhydrate, soit apparemment satisfaisante, il semble exclu que la méthode qu'ils décrivent puisse conduire à l'hydrazine (V *a*). Or, nous avons montré ([1]) que le nitrate de diazonium (II *a*) pouvait être facilement obtenu en faisant barboter de l'oxyde azotique dans une solution éthérée de tritertiobutyl-2.4.6 aniline (I *a*). Par suite, il semblait indiqué de tenter la préparation de



l'hydrazine (V *a*) à partir de ce sel, selon le procédé décrit par Suckfüll et Haubrich ([5]) qui paraît s'appliquer parfaitement au cas des sels de diazonium instables. Effectivement, le sel (II *a*), en suspension dans l'éther anhydre, traité par le phosphite diméthylique en présence d'acétate de sodium, se transforme en tritertiobutyl-2.4.6 benzèneazophosphonate diméthylique (III *a*), $C_{20}H_{35}N_2O_3P$, cristaux rouges, F_{inst} 93-94° (Rdt 50 %). Cet azoïque (III *a*) est ensuite réduit facilement par le zinc dans l'acide acétique en hydrazophosphonate correspondant (IV *a*), $C_{20}H_{37}N_2O_3P$, cristaux incolores, F_{inst} 147° (Rdt 80 %). Enfin, l'hydrolyse de ce dernier composé par HCl concentré, dans l'acétonitrile, détermine la cristallisation du chlorhydrate de tritertiobutyl-2.4.6 phénylhydrazine, cristaux incolores brillants, qui subliment à partir de 180° (Rdt 70 %) [d'après ([3]), F 208-210° (décomp.)]. Ces cristaux correspondent bien à la

formule globale, $C_{18}H_{33}N_2Cl$, d'après l'analyse centésimale : calculé %, C 69,09; H 10,63; N 8,95; Cl 11,33; trouvé %, C 69,1; H 10,9; N 9,1; Cl 11,4. Le chlorhydrate, peu soluble dans l'eau, est hydrolysé par une solution hydroalcoolique de soude en tritertiobutyl-2.4.6 phénylhydrazine (V *a*), $C_{18}H_{32}N_2$, cristaux incolores, hygroscopiques, F_{inst} 160-161° (décomp.). Cette hydrazine s'altère à l'air, rapidement en solution, en fournissant principalement le phénol (VI *a*).

Afin de confirmer la structure de cette hydrazine, nous l'avons tout d'abord réduite dans l'acide acétique par le zinc en tritertiobutyl-2.4.6 aniline, puis nous avons cherché à la condenser sur un dérivé carbonylé réactif tel que le paradiméthylaminobenzaldéhyde. Cependant, l'hydrazone attendue (VIII *a*) n'a pu être isolée; il est probable qu'elle présente, de même que l'hydrazine (V *a*), une aptitude particulière à l'autoxydation.

Par contre, si l'on condense l'hydrazine (V *a*) sur la naphtoquinone-1.2 ([6]), on se trouve à l'abri du phénomène d'autoxydation car les deux hydrazones qui doivent en résulter se transforment, par tautomérie, en deux composés azoïques isomères, stables. La condensation s'effectue ici sur l'un ou l'autre des carbonyles de la naphtoquinone, en position 1 pour donner finalement l'azoïque (IX *a*), F_{inst} 176-177°, déjà obtenu par copulation du sel de diazonium (II *a*) sur le β-naphtol ([1]), mais également en position 2 pour fournir un nouvel azoïque (X *a*), $C_{28}H_{30}N_2O$, cristaux rouge orangé, F_{inst} 172-173°, qui est aussi l'un des deux azoïques qu'on a retirés de la copulation du cation diazonium (II *a*) sur l'α-naphtol.

L'application au nitrate de triphényl-2.4.6 benzènediazonium (II *b*) d'un processus analogue au précédent, en vue de passer à la triphényl-2.4.6 phénylhydrazine (V *b*), que nous avons ensuite effectuée, se justifiait par une autre raison. En effet, si le sel de diazonium (II *b*), contrairement à (II *a*), est suffisamment stable pour être traité en milieu aqueux, sa réduction jusqu'au stade triphényl-1.3.5 benzène intervient très facilement et, en particulier, sous l'action du bisulfite de sodium.

Nous avons donc préparé successivement, à partir du sel de diazonium (II *b*), le produit de copulation sur le phosphite diméthylique, l'azoïque (III *b*), $C_{26}H_{23}N_2O_3P$, huile violette (Rdt 90 %), l'hydrazophosphonate (IV *b*) correspondant, $C_{26}H_{25}N_2O_3P$, cristaux incolores, F_{inst} 160-161° (Rdt 80 %). Enfin, le chlorhydrate de l'hydrazine (V *b*), $C_{24}H_{21}N_2Cl$, a été isolé à l'état cristallisé par action de HCl concentré sur (IV *b*) en solution dans l'acétonitrile (Rdt 90 %). La triphényl-2.4.6 phénylhydrazine (V *b*), $C_{24}H_{20}N_2$, cristaux incolores, F_{inst} 122-123° (décomp.), est ensuite libérée de son chlorhydrate par le carbonate de sodium. Bien que cette hydrazine soit également autoxydable et conduise ainsi au phénol (VI *b*) et au triphényl-1.3.5 benzène, il est possible de la caractériser par sa condensation sur le paradiméthylaminobenzaldéhyde qui fournit l'hydrazone (VIII *b*), $C_{33}H_{29}N_3$, cristaux jaunes, F_{inst} 188°. De même que dans le cas précédent, la condensation sur la naphtoquinone-1.2

conduit à deux azoïques, $C_{34}H_{24}N_2O$, cristaux rouges, (IX *b*), F_{inst} 236°, déjà décrit [1] et (X*b*), F_{inst} 241-242°, nouveau. Ces deux composés sont identiques à ceux qu'on obtient en copulant le cation (II *b*) respectivement sur le β- et sur l'α-naphtol.

Par analogie avec le processus de diazotation par l'oxyde azotique que nous avions appliqué aux anilines (I *a*) et (I *b*) et qui doit impliquer *a priori* une nitrosation radicalaire [1], il était intéressant de soumettre les hydrazines (V *a*) et (V *b*) à l'action de ce réactif dans l'espoir de les transformer par une nitrosation du même genre, suivie de déshydratation, en azides (VII*a*) et (VII*b*). Nous avons constaté que cette transformation est effectivement possible mais les azides ne sont isolés dans ces conditions qu'en faibles proportions; ils sont plus avantageusement préparés par d'autres méthodes. Ainsi, le tritertiobutyl-2.4.6 phénylazide (VII *a*), $C_{18}H_{29}N_3$, cristaux incolores, F_{inst} 128-129°, a été obtenu, avec un rendement de 70 %, par action de l'hydrate d'hydrazine sur le sel de diazonium (II *a*) et le triphényl-2.4.6 phénylazide (VII *b*), $C_{24}H_{17}N_3$, liquide, avec un rendement de 90 %, par action de l'azoture de sodium sur le sel (II *b*).

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. Rigaudy et J. C. Vernières, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5516.
(2) P. C. Myhre, J. W. Edmonds et J. D. Kruger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2459.
(3) F. E. Condon et G. L. Mayers, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3946.
(4) S. Watarai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, n° 2, 1964, p. 204.
(5) F. Suckfüll et H. Haubrich, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 238.
(6) *Voir* K. H. Schündehütte dans Houben-Weyl, *Methoden der organischen chemie*, 4e éd., Georg Thieme, Stuttgart, X, 3e partie, 1965, p. 356.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

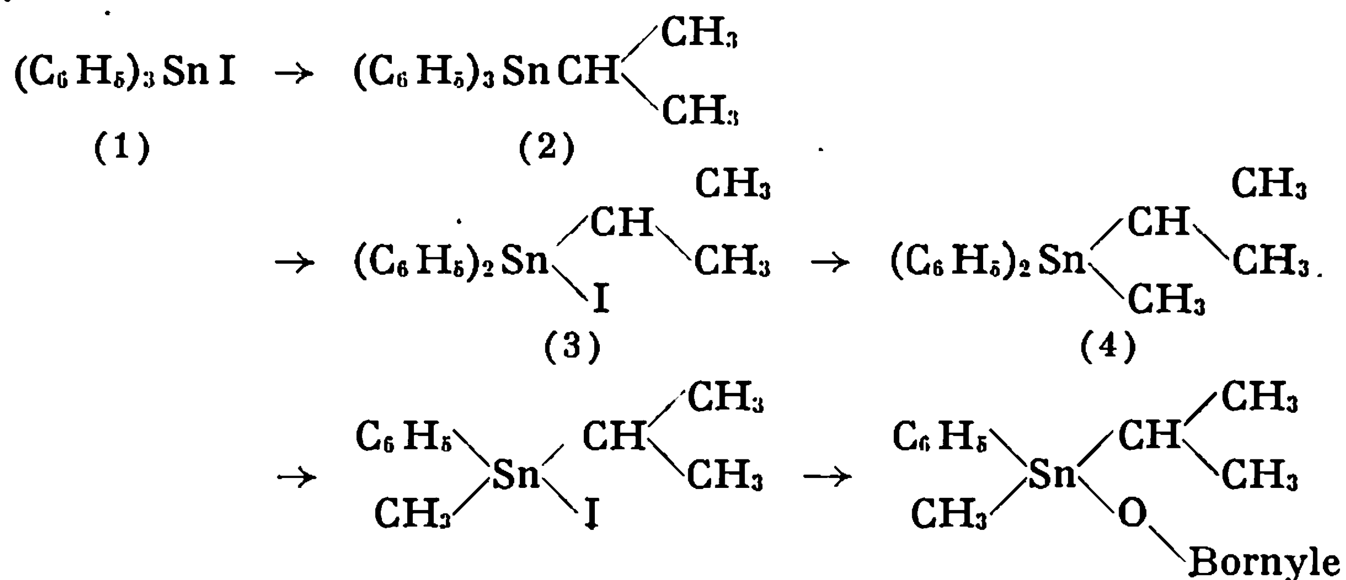
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des composés organiques de l'étain possédant quatre substituants différents.* Note (*) de M. **Le Quan Minh**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés organiques de l'étain ayant quatre radicaux différents ont été préparés par substitution progressive à partir du tétraphényl-étain. Les constantes physiques des principaux intermédiaires sont données ainsi que leur spectre R.M.N.

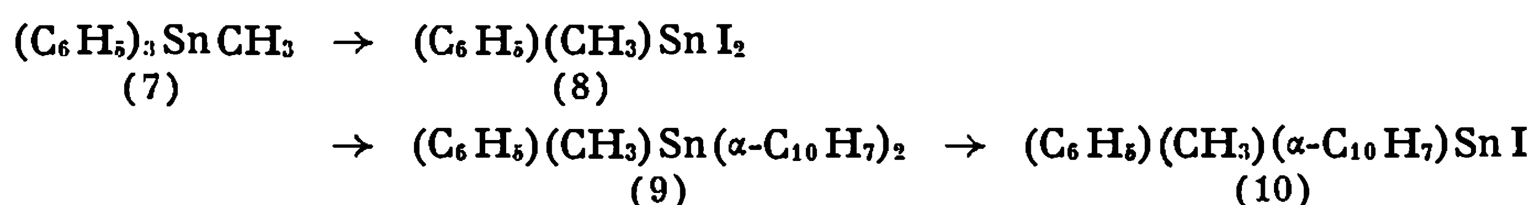
La Note récente de Gielen et Nasielski [1] nous incite à publier les premiers résultats obtenus au laboratoire dans la synthèse des composés organiques de l'étain possédant quatre substituants différents. Cette synthèse constitue une première étape dans la recherche des composés asymétriques de l'étain et l'étude de leur stéréochimie.

La matière première de départ est l'iodotriphényl-étain (1) qui peut être obtenu avec un très bon rendement (80 %) par réaction de l'iode sur le tétraphényl-étain dans le chloroforme à 35-40°. Le brome, dans le même solvant, n'a jamais donné le dérivé monobromé avec un rendement convenable quelle que soit la température réactionnelle (— 10 à 40°).

L'action d'un excès de bromure d'isopropyle magnésium sur l'iodotriphényl-étain (1) fournit quantitativement le triphényl-isopropyl-étain (2). A nouveau, l'iode dans le chloroforme à — 40° réagit sélectivement sur ce dernier (2) pour donner l'iodo-diphényl-isopropyl-étain (3) ($É_{0,4}$ 150°; Rdt 75 %). Un excès d'iodure de méthyle magnésium dans l'éther transforme le dérivé iodé (3) en diphényl-isopropyl-méthyl-étain (4) ($É_{0,4}$ 118°; Rdt 70 %). Grâce à la très grande vitesse de coupure des substituants phényles (ou aromatiques en général) par rapport aux substituants aliphatiques, il est possible d'arracher sélectivement un substituant phényle du composé (4) par l'iode dans le chloroforme à — 40°. L'iodo-phényl-isopropyl-méthyl-étain (5) obtenu avec 90 % de rendement est un liquide à point d'ébullition élevé (évaporation sous 10^{-3} mm de mercure à 90°). La structure est confirmée par R. M. N. Nous n'avons pas pu observer de non équivalence magnétique des protons des deux méthyles du substituant isopropyle, dans l'intervalle de température 40 à — 60°.



Les premiers essais de réaction de l'iodostannane (5) sur le (—)-bornylate de potassium dans le xylène à 80° ont donné le phényl-isopropyl-méthyl (—)-O-bornyl-étain (6) liquide très facilement hydrolysable. Nous avons cherché à préparer un composé analogue au dérivé iodé (5) dans lequel le substituant isopropyle serait remplacé par l'α-naphtyle afin d'obtenir un composé susceptible de cristalliser. L'application de la méthode précédente par substitution progressive s'avère difficile car les vitesses de coupure par l'iode des radicaux phényle et α-naphtyle sont très peu différentes. Nous avons noté toutefois que l'action de l'iode dans le chloroforme à — 40° sur le phényl-méthyl-di-α-naphtyl-étain (9) (F 127°) obtenu en deux étapes à partir de la même matière première (1) que précédemment, par l'intermédiaire du triphénylméthyl-étain (7) et du diodo-phényl-méthyl-étain (8) (F 40°) donne un mélange de produits dont le constituant principal semble être l'iodo-phényl-méthyl-α-naphtyl-étain (10).



Le tableau ci-dessous groupe les données R. M. N. des principaux produits obtenus.

		$\delta.10^{-6}$.		
		$\underline{CH_3}$.	$—CH(\underline{CH_3})_2$	$—\underline{CH}<$
$(C_6H_5)_2Sn(I)CH(CH_3)_2$	(*a*)............	–	1,34	Vers 2
$(C_6H_5)_2Sn(CH_3)CH(CH_3)_2$	(*a*)............	0,40	1,30	» 1,6
$(C_6H_5)(I)Sn(CH_3)CH(CH_3)_2$	(*a*)............	0,82	1,25 (*c*)	» 1,8
$(C_6H_5)(CH_3)SnI_2$	(*b*)............	1,6	–	–
$(C_6H_5)(CH_3)Sn(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2$	(*b*)............	0,92	–	–

Varian A 60; TMS référence interne.
(*a*) Liquide pur; (*b*) en solution dans $CDCl_3$; (*c*) spectre du deuxième ordre formé d'un doublet d'intensité inégale.

(*) Séance du 4 mars 1968.
(1) S. Boue, M. Gielen et J. Nasielski, *Tetrahedron Letters*, n° 9, 1968, p. 1047-1048.

(*Laboratoire de Recherche de Chimie organique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation et étude de l'hydrolyse alcaline de dérivés nitrosés, précurseurs de diazoalcanes.* Note (*) de M. **Jacques Tempé**, Mme **Sonia Delhaye**, MM. **Henri Heslot**, et **Georges Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de nouveaux précurseurs de diazo et bis-diazoalcanes est décrite. Étude cinétique de leur hydrolyse alcaline (1).

On sait depuis longtemps que certaines substances sont capables de provoquer des mutations chez les organismes vivants. Ces agents mutagènes ont suscité de nombreux travaux, dirigés soit vers l'obtention de mutants, soit vers l'élucidation des mécanismes par lesquels ils agissent. Suivant leurs propriétés physicochimiques on les a classés en plusieurs catégories : la validité de cette classification est établie par le fait que les substances d'un même groupe produisent des mutations du même type. C'est ainsi que les substances alkylantes provoquent en général des mutations ponctuelles en induisant des transitions de paires de bases du DNA. On range dans ce groupe certaines N-nitroso N-alkylamines Ces corps ne sont pas à proprement parler des agents alkylants; on suppose qu'ils agissent par l'intermédiaire du diazoalcane qu'ils sont susceptibles de libérer par hydrolyse alcaline.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris la préparation d'un certain nombre de dérivés de ce type et étudié certaines de leurs propriétés. Dans une publication antérieure (2), nous avons montré que, suivant que le groupe nitroso-alkyl-amino est substitué par un carbonyl ou un radical alkyle, on pouvait envisager deux mécanismes d'hydrolyse. L'analyse du pouvoir mutagène a montré que seuls les premiers sont actifs. Nous avons préparé un certain nombre de corps de ce type par nitrosation de carbamates ou d'amides obtenus par des méthodes classiques [(3), (4), (5)] (tableau I).

Certains de ces corps ont été préparés antérieurement mais leurs constantes physiques n'étaient pas décrites.

Les dérivés bifonctionnels ont été obtenus par nitrosation des bisuréthanes préparés par l'action du chloroformiate diéthyle sur les diamines correspondantes :

— dans un erlenmeyer de 50 ml on place 10 ml d'éther et 10 g de bisuréthane; on maintient l'erlenmeyer dans un bain de glace pendant qu'on fait barboter un courant de vapeurs nitreuses obtenues par l'action à chaud de l'acide nitrique concentré sur l'anhydride arsénieux. Le mélange réactionnel, d'abord incolore, devient rougeâtre puis, graduellement vert ou bleu foncés. A ce moment, on arrête le barbotage et lave avec une solution aqueuse glacée à 1 % de carbonate de sodium. Puis on sèche et enlève l'éther à

TABLEAU I.

	É ou F (°C/mm Hg).	Rdt (%).	n_D^{21}.	λ (Max) (EtOH) (Å).	ε (Max) (EtOH).
$CH_3N(NO)COOCH_3$	65/27	43	1,4353	2 360	4 890
$C_2H_5N(NO)COOCH_3$	68-70/25	53	1,4344	2 390	5 690
n-$C_3H_7N(NO)COOCH_3$	65/10	70	1,4357	2 400	3 580
n-$C_3H_7N(NO)COOC_2H_5$	63/10	70	1,4341	2 395	5 110
$(CH_2)_2$.1,2 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	–	70	1,4659	2 390	10 260
$(CH_2)_3$.1,3 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	–	90	1,4654	2 390	10 160
$(CH_2)_4$.1,4 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	F 57-58 (MeOH)	90	–	2 390	13 500
$(CH_2)_5$.1,5 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	–	90	1,4703	2 400	12 500
$C_2H_5N(NO)COCH_3$	56-58/48	70	1,4397	2 390	6 620
$C_2H_5N(NO)COC_2H_5$	68-70/65	65	1,4341	2 400	6 210
$C_3H_7N(NO)C(=NH)NHNO_2$	F 105 (MeOH)	45	–	2 705	15 350

	Analyse. C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.	N %. Calc.	N %. Tr.
$CH_3N(NO)COOCH_3$	30,51	30,87	5,12	5,39	23,72	22,85
$C_2H_5N(NO)COOCH_3$	36,36	36,44	6,10	6,33	21,20	21,03
n-$C_3H_7N(NO)COOCH_3$	41,09	42,03	6,90	7,52	17,92	19,17
n-$C_3H_7N(NO)COOC_2H_5$	44,99	46,59	7,55	8,37	16,04	17,49
$(CH_2)_2$.1,2 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	36,64	36,87	5,38	5,72	21,37	20,35
$(CH_2)_3$.1,3 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	39,13	38,97	5,84	5,99	20,28	19,40
$(CH_2)_4$.1,4 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	41,37	41,21	6,25	6,43	19,30	19,46
$(CH_2)_5$.1,5 $(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	43,41	42,78	6,63	6,68	18,41	18,04
$C_2H_5N(NO)COCH_3$	41,37	41,84	6,92	7,09	24,13	22,18
$C_2H_5N(NO)COC_2H_5$	46,14	49,33	7,75	8,39	21,53	18,44
$C_3H_7N(NO)C(=NH)NHNO_2$	27,43	28,32	5,18	5,39	39,99	39,32

l'évaporateur rotatif sous vide et à froid. Le rendement est compris entre 70 et 90 %. Les produits obtenus sont purs.

Bien qu'on ait pu montrer [6] que, tant *in vitro* qu'*in vivo*, le nitrosométhyluréthane est capable de méthyler les groupes guanines de l'acide désoxyribonucléique, ceci ne constitue pas une preuve directe du mode d'action de ces substances. Nous avons mesuré les constantes de vitesse de formation des diazoalcanes en milieu tamponné, pour tenter de trouver une éventuelle relation entre l'activité biologique et la réactivité, ce qui établirait leur mode d'action.

Parmi les composés décrits, un certain nombre sont des précurseurs de bis-diazoalcanes, qui pourraient se comporter comme des agents alkylants bifonctionnels, tels que l'ypéritc ou les moutardes à l'azote, ce qui serait également une confirmation que l'activité mutagène est bien liée aux propriétés alkylantes des nitrosoalkylamides.

Les constantes de vitesse sont réunies dans le tableau II. Elles ont été mesurées par la méthode décrite antérieurement [2].

TABLEAU II.

Constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse à pH constant.

	pH.	$10^4 k$ (s^{-1}).
$CH_3N(NO)COOCH_3$	8,72	4,62
	9,00	7,13
	10,00	58,6
$C_2H_5N(NO)COOCH_3$	10,00	44,4
n-$C_3H_7N(NO)COOCH_3$	10,00	23,5
n-$C_3H_7N(NO)COOC_2H_5$	10,00	18,8
$(CH_2)_2.1,2(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	10,00	79,0
$(CH_2)_3.1,3(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	10,00	36,2
$(CH_2)_4.1,4(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	10,00	31,0
$(CH_2)_5.1,5(-N(NO)COOC_2H_5)_2$	10,00	18,7
$C_2H_5N(NO)COCH_3$	9,00	18,3
$C_2H_5N(NO)COC_2H_5$	9,00	22,0

La réaction d'hydrolyse est suivie au spectrophotomètre enregistreur «Beckman» DK 2 A, dans une solution tampon carbonate-bicarbonate de sodium 0,1 M, à une température de 31°,2. k est la constante de vitesse de la réaction pseudomonomoléculaire.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat avec le Département de Biologie du Commissariat à l'Énergie atomique et l'Euratom.

(2) J. TEMPÉ, H. HESLOT et G. MOREL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5470.
(3) W. W. HARTMANN et ROSS PHILIPPS, dans *Organic Syntheses*, Coll. vol. II, p. 464.
(4) W. W. HARTMANN et M. R. M. BRETHEN, *Ibid.*, p. 278.
(5) D'ADELIO et REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 110.
(6) R. SCHŒNTAL, *Biochem. J.*, 102, 1967, p. 5 C.

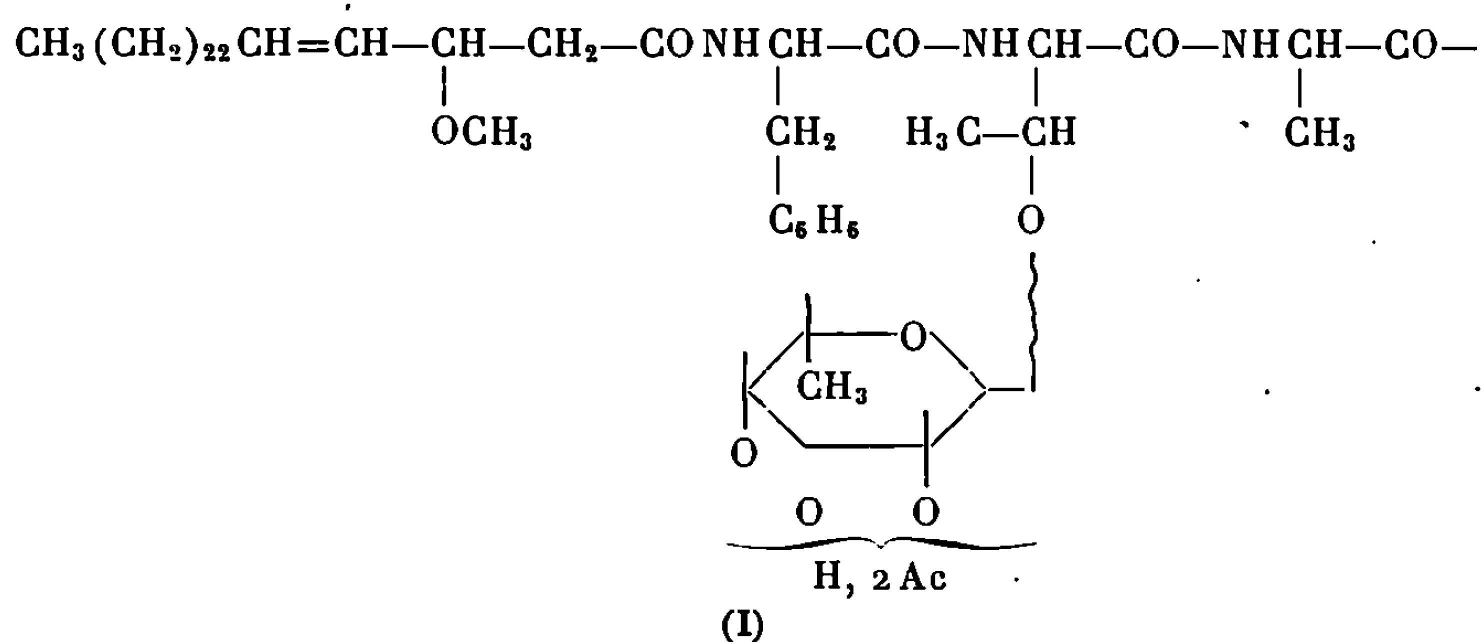
(Station Centrale de Physiologie végétale,
C. N. R. A., route de Saint-Cyr, Versailles, Yvelines
et *Laboratoire de Génétique,*
Institut National Agronomique, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure chimique d'un mycoside* C *isolé de* Mycobacterium scrofulaceum ([1]). Note ([*]) de Mme **Erna Vilkas**, Mlle **Claude Gros** et M. **Jean-Claude Massot**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure (III) est proposée pour le mycoside C_s, peptidoglycolipide de *Mycobacterium scrofulaceum.*

Les mycosides C ont été isolés de *Mycobacterium avium* ([2]), *M. marianum* ([3]), *M. butyricum* ([4]), d'une souche atypique non photochromogène de mycobactéries 1217 ([5]) et de *M. smegmatis* ([6]).

Pour ceux de *M. butyricum* et de *M. avium,* nous avons proposé la structure partielle suivante (I) [([4]), ([7])] :



(I)

A partir du mycoside de *M. butyricum* nous avons isolé un quatrième acide aminé, la O-méthyl, N-méthyl sérine et le tri-O-méthylrhamnose mais leurs positions n'ont pas été déterminées avec certitude ([4]).

Récemment, Lanéelle a confirmé la même structure partielle pour le mycoside C de la souche atypique 1217 et a identifié comme quatrième constituant azoté, l'alaninol. L'alanine du mycoside C_{1217} est lié par une liaison amide à l'alaninol, et cet aminoalcool par une liaison glycosidique au tri-O-méthylrhamnose ([8]).

Dans cette Note, nous décrivons l'isolement d'un mycoside C_s de *M. scrofulaceum* et nous proposons pour lui la structure (III), analogue, quant à sa partie hydrosoluble, à celle attribuée par Lanéelle ([8]) au mycoside C_{1217} mais, où le di-O-méthylrhamnose remplace le tri-O-méthylrhamnose.

Isolement du mycoside C_s. — Le mycoside C_s obtenu à partir de l'extrait éthéroalcoolique des mycobactéries [pour les détails *voir* ([4])] est un solide amorphe, incolore, F 208-210°, $(\alpha)_D^{t}$-36° ($CHCl_3$). Des hydro-

lyses acides (HCL 6 N à 100°, 48 h; HCL 2 N à 100°, 24 h) fournissent : des acides gras libres, quatre constituants aminés dont la phénylalanine, l'allothréonine, l'alanine caractéristiques de tous les mycosides C [([2]) à ([8])], une substance azotée inconnue et les deux désoxysucres.

Identification des produits d'hydrolyse du mycoside C. — Les acides gras ont été étudiés par la spectrométrie de masse. Il s'agit d'un mélange d'homologues monoinsaturés de formules brutes allant de $C_{32}H_{62}O_3$ à $C_{35}H_{68}O_3$ comportant un méthoxyle : les esters méthyliques donnent des pics moléculaires à *m/e* 508-550 et subissent des pertes successives de 2×32 u. m.; d'autre part la perméthylation du mycoside intact ne semble pas changer le nombre de carbones de la partie lipidique.

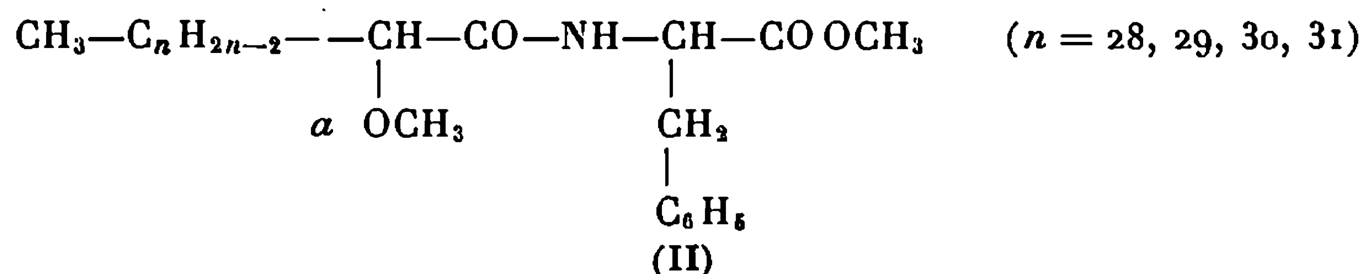
Le pic de base à *m/e* 103 suggère la présence d'un méthoxyle en α du carboxyle. L'examen du spectre de masse des acides gras amidifiés par la phénylalanine confirme cette structure.

Les trois acides aminés ont été identifiés par chromatographie sur papier et sur échangeurs d'ions ([9]) comme étant la phénylalanine, l'allothréonine et l'alanine en proportions 1 : 1 : 1. Par analogie avec les constituants aminés des autres mycosides C [([4]), ([10])] nous admettons qu'ils se trouvent sous forme D.

Quant à la quatrième substance azotée, l'électrophorèse sur papier a montré son caractère basique, la vitesse de migration étant identique à celle d'alaninol authentique. Les chromatographies sur échangeurs d'ions ([11]) et sur papier ([12]) toujours en présence d'un témoin, ont permis de conclure qu'il s'agit d'alaninol ([8]).

Les deux désoxysucres sont : le désoxy-6-talose diacétylé signalé déjà précédemment dans tous les mycosides C ([13]) et le di-O-méthyl-3.4-rhamnose. Les chromatographies sur papier en présence d'échantillons authentiques suivies des révélations spécifiques et la spectrométrie de masse ont rendu cette identification possible.

Enchaînement des constituants. — Parmi les produits d'hydrolyse acide du mycoside nous avons pu isoler la phénylalanine amidifiée par les acides gras décrits ci-dessus. Le spectre de masse de cette amide, estérifiée par le diazométhane, montre quatre pics moléculaires à *m/e* 655, 669, 683 et 697 correspondant à la structure (II); une autre série des pics se trouve à M-162 et indique la perte de cinnamate de méthyle à partir de l'ion moléculaire; le pic à *m/e* 162, très important, correspond en effet au cinnamate de méthyle ([4]) :



(II)

Quant à l'ion à *m/e* 250, il peut être expliqué par le clivage selon *a* (II) avec rétention de la charge sur le carbone substitué par le méthoxyle. Rappelons que dans le cas du mycoside C_b [4] comportant un acide gras monoinsaturé β-méthoxylé en $C_{29}H_{56}O_3$ l'ion correspondant se trouvait à 264 *m/e*. Cette fragmentation serait en faveur de la position du méthoxyle en α.

La phénylalanine constitue donc l'acide aminé N-terminal du mycoside C_s comme dans tous les autres mycosides C connus [[2] à [5]].

Séquence peptidique. — L'hydrolyse partielle du mycoside C_s fournit deux peptides, séparés par chromatographie sur papier.

1° Peptide A, contenant uniquement de l'allo-thréonine et de l'alanine en proportion 1 : 1.

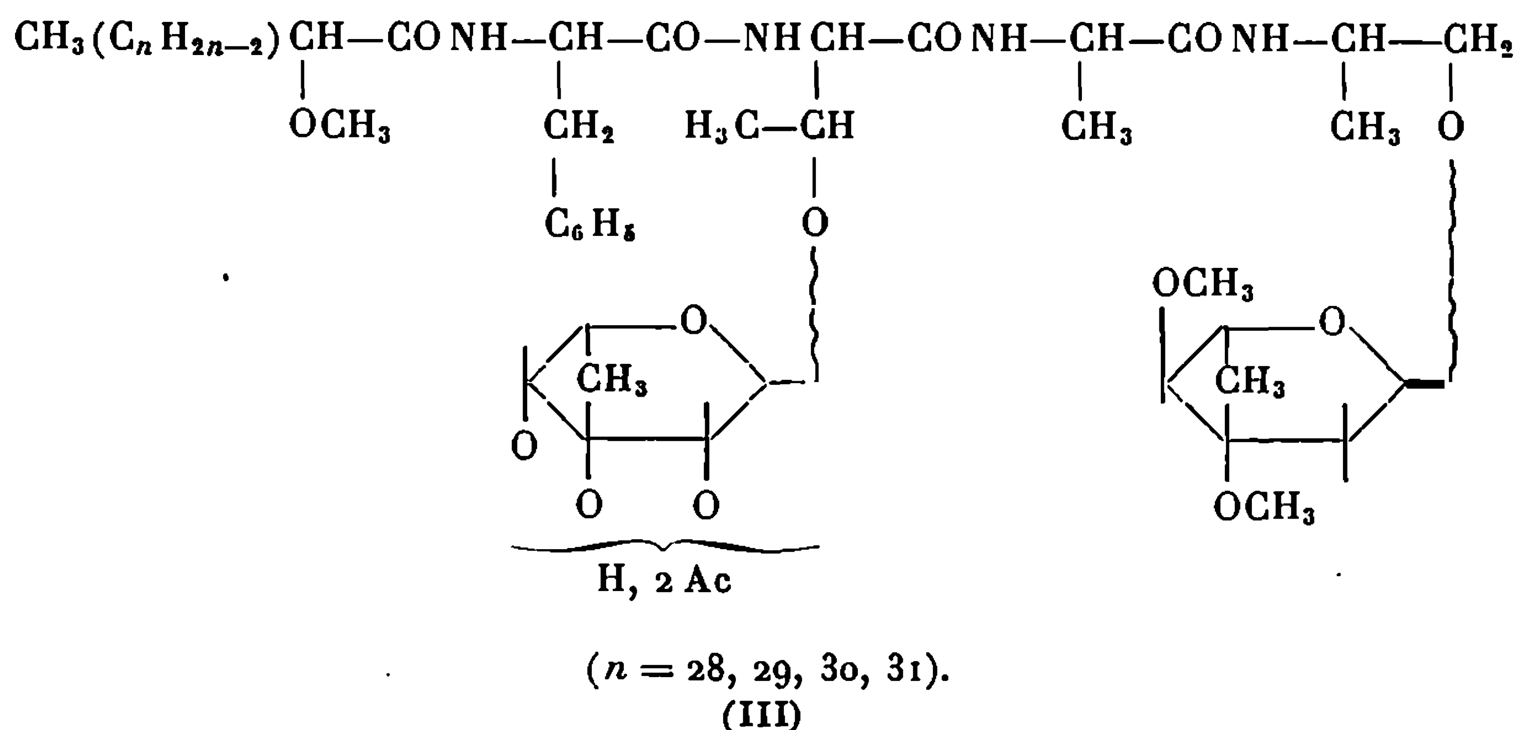
2° Peptide B, dont l'hydrolyse ménagée permet d'obtenir les deux désoxysucres, et l'hydrolyse totale l'allothréonine, l'alanine et l'alaninol; il s'agit donc d'un glycopeptide.

Les deux substances révélées par la ninhydrine donnent une coloration jaune qui devient violette en quelques minutes. Cette réaction indiquerait la position N-terminale de l'allo-thréonine. Le dipeptide A et le glycopeptide fournissent, après réaction avec le dinitro-2.4-fluorobenzène [14] et hydrolyse, le dérivé DNP-allo-thréonine, identifié par chromatographie sur couche mince, confirmant ainsi la position N-terminale de l'allo-thréonine.

Ces expériences permettent d'attribuer la séquence peptidique suivante au mycoside C_s :

D-phénylalanine-D-allo-thréonine-D-alanine-alaninol.

Position des deux désoxysucres. — L'hydrolyse alcaline douce (NaOH 0,1 N à 37°, 24 h) enlève le désoxy-6 talose et détruit l'allo-thréonine. Ceci prouve que le désoxy-6-talose est lié, sous forme glycosidique, à l'hydroxyle de l'allo-thréonine qui subit, en milieu basique, la β élimination avec libération du sucre [15].



(n = 28, 29, 30, 31).

(III)

Nous avons démontré cette liaison dans le mycoside C_b et depuis, Lanéelle l'a confirmée pour le mycoside C_{1217} [8].

Le di-O-méthyl-3.4-rhamnose est libéré uniquement en milieu acide.

L'oxydation chromique du mycoside C_r et du glycopeptide selon Sheehan et coll. [16] permet de récupérer les deux constituants aminés hydroxylés intacts; on peut en conclure que l'hydroxyle de l'alaninol est engagé également dans une liaison qui ne peut être, à la lumière de nos résultats précédents, que celle avec le di-O-méthyl-3.4 rhamnose.

Nous proposons donc pour le mycoside C_r la structure (III).

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) Ce travail a bénéficié d'un appui financier de l'Organisation Mondiale de la Santé (Genève). 109e Communication sur les constituants des Mycobactéries; 108e Comm. *voir* E. Vilkas, J. M. Delauményet Cl. Nacasch, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(2) P. Jolles, F. Bigler, T. Gendre et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 177.

(3) M. Chaput, G. Michel et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 78, 1963, p. 329.

(4) E. Vilkas, A. Rojas, B. C. Das, W. A. Wolstenholme et E. Lederer, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2809.

(5) M. A. Lanéelle, G. Lanéelle, P. Bennet, J. Asselineau, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 2047.

(6) F. Mozolowski et E. Vilkas, Résultats inédits.

(7) E. Vilkas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 786.

(8) G. Lanéelle : (*a*) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 502; (*b*) *Thèse*, 1967 (Faculté des Sciences de Toulouse).

(9) K. A. Piez et L. Morris, *Anal. Biochim.*, 1, 1960, p. 187.

(10) M. Ikawa, E. E. Snell et E. Lederer, *Nature*, 188, 1960, p. 558.

(11) C. Ressler et D. V. Kashelikar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2025.

(12) C. Fromageot, M. Jutisz, D. Meyer et L. Penasse, *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 283.

(13) A. P. Mc Lennan, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 394.

(14) F. Sanger et E. O. P. Thomson, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 353.

(15) (*a*) S. Harbon, G. Herman, B. Rossignol, P. Jolles et H. Clauser, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 17, 1964, p. 57; (*b*) B. Anderson, N. Seno, P. Sampson, J. G. Riley, P. Hoffman et K. Meyer, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, PC 2716.

(16) J. C. Sheehan, H. G. Zachau et W. B. Lawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3351.

Les spectres de masse ont été mesurés avec un appareil MS 9 « A.E.I. » avec le système d'introduction directe par le Docteur B. C. Das.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne*
et *Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHYSICOCHIMIE THÉORIQUE. — *Interprétation théorique des processus de dissociation des molécules aromatiques par impact électronique.* Note (*) de M. **Pierre Nounou**, transmise par M. Louis Néel.

La dissociation par impact électronique des molécules aromatiques, dans ses processus primaires, est interprétée, *a priori*, à partir des variations concomitantes de leurs indices de liaison mobile. Cette interprétation est appliquée à deux exemples : le benzène et le naphtalène.

L'évaluation des distances interatomiques dans les molécules à doubles liaisons conjuguées est l'une des principales applications de la notion d'indice de liaison mobile. L'accord généralement observé dans ce domaine entre les prévisions théoriques et les indications de l'expérience représente l'un des succès les plus remarquables de cette notion et justifie son emploi dans l'interprétation des processus de fragmentation en spectrométrie de masse.

Un premier procédé a consisté jusqu'à présent à attribuer à une liaison une probabilité de rupture d'autant plus grande que son indice de liaison mobile est faible; il a permis de prévoir avec succès certains processus de dissociation primaires des molécules par impact électronique, améliorant ainsi, en la précisant, l'interprétation qualitative qui se borne généralement à assigner *a posteriori* des formules structurales incertaines aux ions-fragments du spectre de masse d'une molécule.

Bien qu'elle ait déjà permis d'aboutir à des résultats assez satisfaisants [(1), (2), (3)] cette façon de voir peut dans certains cas être vouée à l'échec; elle traite en effet la molécule ou son ion dans l'état fondamental au mépris d'importantes transformations structurales apparaissant dès l'excitation ou l'ionisation de cette molécule par les électrons d'impact [(4), (5), (6)].

Il semble donc préférable de considérer la molécule *dans un état dynamique tenant compte des variations concomitantes des indices de liaison mobile lors de l'excitation de la molécule.*

On admet qu'une liaison se rompt chaque fois que son indice de liaison mobile diminue pendant que ceux des liaisons qui l'encadrent, augmentent au cours des transitions aux différents états excités de la molécule.

Il est tout à fait raisonnable de supposer que sa probabilité de rupture est alors très grande, comparée à celle des liaisons adjacentes.

La perturbation ainsi définie reproduit théoriquement des états prédissociatifs de la molécule elle-même, traduisant en même temps les phénomènes expérimentaux observés par impact d'électrons monocinétiques [(5), (6)].

Nous avons pu de cette façon prévoir par le calcul les principaux clivages caractérisant la fragmentation des molécules aromatiques, y

TABLEAU I.

Diagrammes moléculaires du benzène aux états excités, compte tenu de la dégénérescence du premier état excité.

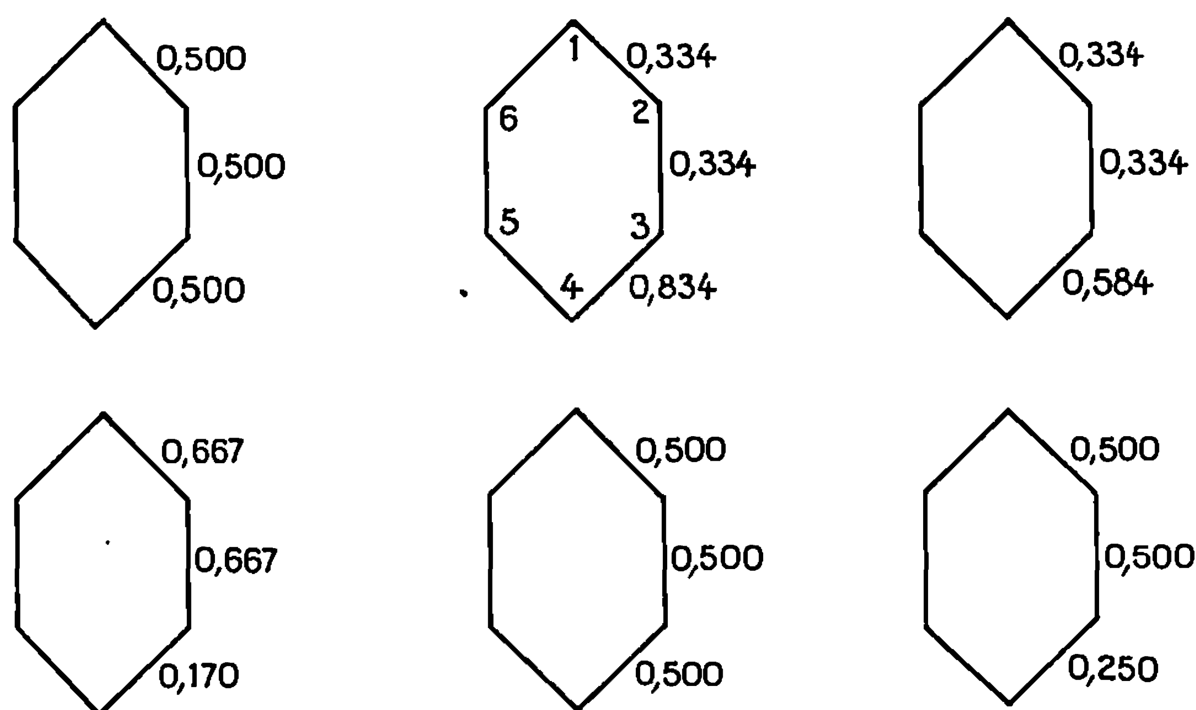
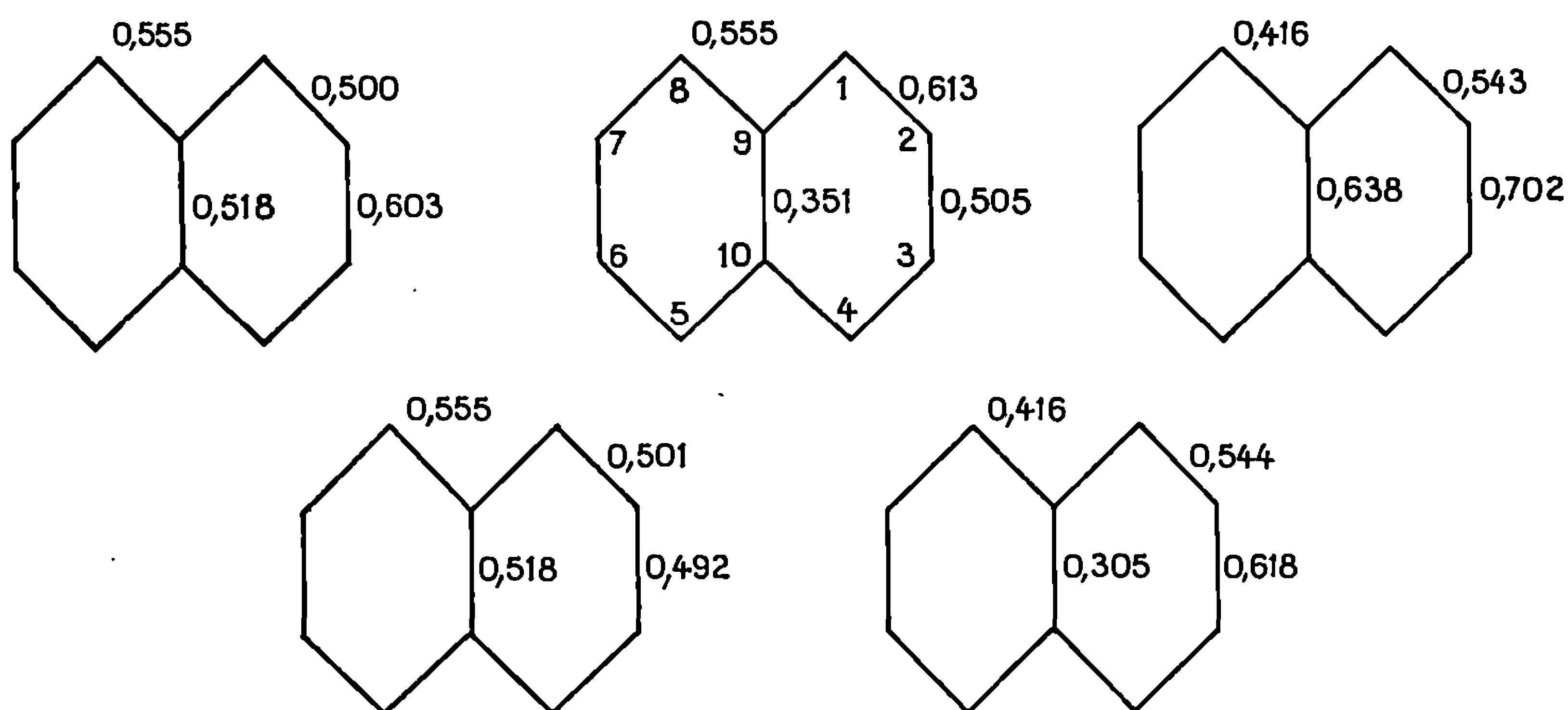


TABLEAU II.

Diagrammes moléculaires du naphlalène aux états excités.



compris celles contenant des hétéroatomes, parmi lesquelles le benzène et le naphtalène ont été choisis comme exemples (10). Sur les tableaux I et II sont indiquées les valeurs des indices de liaison mobile calculées, pour chacun des états excités de ces molécules, à partir de leur diagramme moléculaire théorique élaboré par la méthode de Hückel, en considérant les transitions d'un électrons π à chacun des états excités de la molécule.

Les variations concomitantes des indices de liaison mobile sont représentées sur les figures 1 et 2.

A chacun des états d'énergie de la molécule correspond donc un ion fragmentaire caractérisé par le nombre de ses atomes de carbone, abstraction faite des atomes d'hydrogène, et déterminé par la méthode qui vient d'être décrite.

L'exemple du benzène, en particulier, montre comment l'indétermination introduite par l'identité totale de ses six liaisons interatomiques

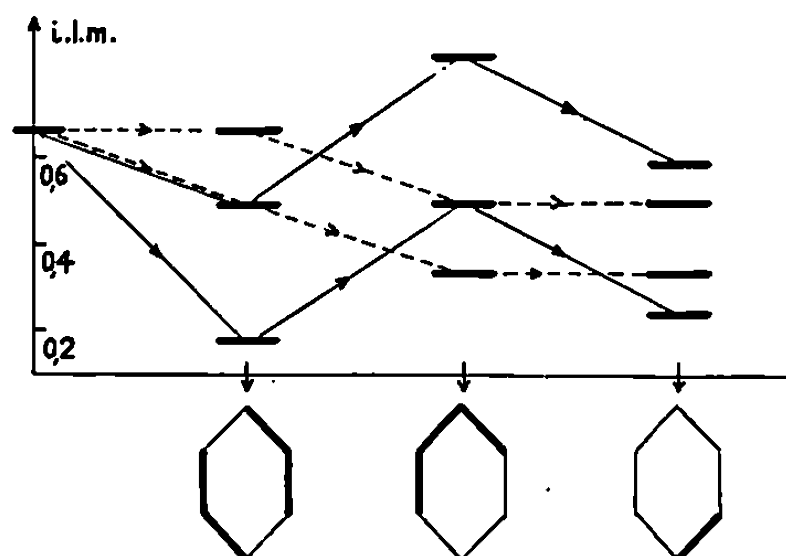


Fig. 1. — Variations concomitantes des indices de liaison mobile du benzène aux états excités et processus de dissociation primaires correspondants.

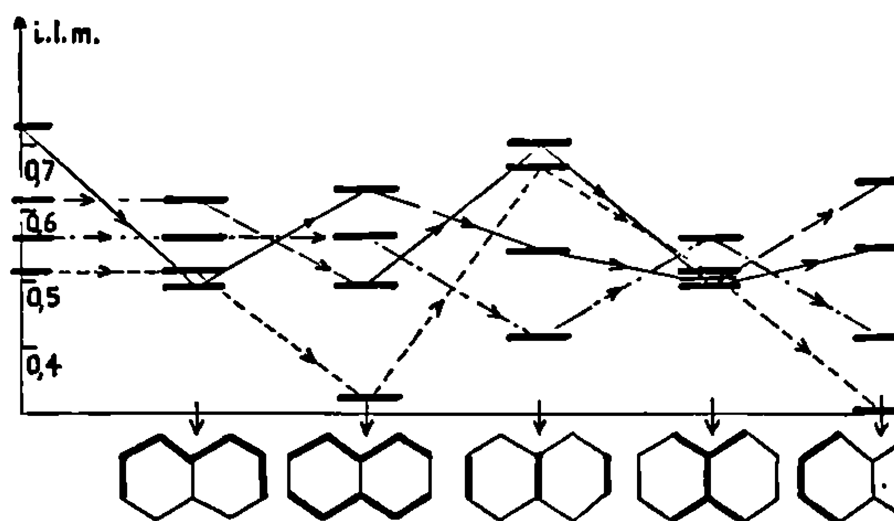


Fig. 2. — Variations concomitantes des indices de liaison mobile du naphtalène aux états excités et processus de dissociation primaires correspondants.

a pu être levée; cela n'aurait pu se produire si l'indice de liaison mobile, seul, à l'état fondamental de la molécule ou de l'ion moléculaire avait été pris en considération.

Cette interprétation suggère une simultanéité de rupture de deux liaisons; elle n'exclut en rien l'hypothèse selon laquelle la dissociation des molécules cycliques se ferait par des ruptures consécutives de deux liaisons, la première conduisant à l'ouverture d'un cycle, dès qu'un nombre suffisant de quanta a été rassemblé par un degré de vibration, et après plusieurs vibrations. C'est l'hypothèse fondamentale de la théorie du quasi-équilibre ([7]).

Les configurations ainsi définies par les diagrammes moléculaires à des états excités, apparaissent après réarrangement de la charge électrique, et peuvent se conserver après ouverture d'un cycle benzénique; en effet, ce réarrangement, dont elles représentent le bilan, s'opérerait en un temps beaucoup plus long que celui d'une rupture de liaison, et de l'ordre d'une durée de vibration moléculaire.

Le succès de la méthode précédente peut encourager à traiter d'une façon tout à fait analogue le délicat problème de l'évaluation des fréquences de vibration des liaisons interatomiques relatives aux ions et nécessaires au calcul *a priori* des spectres de masse (9).

Sa contribution à l'élucidation des processus de dissociation des molécules excitées ne saurait être négligée.

(*) Séance du 5 février 1968.

(1) J.-C. LORQUET, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 1085.

(2) J. E. COLLIN, *Pyrolysis studies by Mass Spectrometry* (*Advances in Mass Spectrometry*, 3, Proceedings of the 3rd Conference on Mass Spectrometry held in Paris, septembre 1964, p. 986-987).

(3) S. DINER, G. DEL RE et B. PULLMAN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 826-829.

(4) P. NOUNOU, *J. Chim. Phys.*, 63, nos 7-8, 1966, p. 994-1006.

(5) P. NOUNOU, *J. Chim. Phys.*, 67, no 2, 1967, p. 276-286.

(6) J. MOMIGNY et E. DEROUANE, *Mass Spectrometry Group Meeting*, University of Birmingham, 13 septembre 1966.

(7) H. M. ROSENSTOCK, *Absolute rate theory for isolated systems and the mass spectra of polyatomic molecules* (*Ph. D. Thesis*, University of Utah, Salt Lake City, 1952).

(8) R. DAUDEL et G. PORTER, F. R. S., *Proceedings of the Thirteenth Conference on Chemistry at the University of Brussels*, October 1965 (In *Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule*, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, 1967, p. 51 et 79).

(9) P. NOUNOU, *Application of the quasi-equilibrium theory of mass spectra to large aromatic molecules* (*Advances in Mass Spectrometry*, 4, Proceedings of the 4th International Mass Spectrometry Conference held in Berlin, 25-29 September 1967. Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1968).

(10) Les cas du benzène, du naphtalène, de l'anthracène, de la benzoquinone, de la purine et de la pyrimidine ont été traités en détail lors d'une Communication à la Commission de Spectrométrie de Masse du G. A. M. S., à Paris le 25 février 1964.

(*Centre d'Études Nucléaires*,
B. P. no 269, *Grenoble*, *Isère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des volumes molaires d'excès et des volumes molaires partiels d'excès observés sur des mélanges binaires de liquides organiques; cas des mélanges formés d'un constituant polaire et d'un constituant apolaire.* Note (*) de MM. **Jean Roveillo** et **Maurice Gomel**, transmise par M. Paul Pascal.

Il paraît possible d'interpréter de manière cohérente, en termes d'interactions moléculaires, les valeurs du volume molaire d'excès et du volume molaire partiel d'excès observés sur de nombreux mélanges binaires, formés d'un constituant polaire et d'un constituant apolaire dont les molécules sont de forme et de taille voisines. Un rôle prépondérant paraît alors devoir être attribué aux interactions dipôle-dipôle entre molécules du constituant polaire; l'eventuelle autoassociation par liaison hydrogène de ce constituant se manifeste aussi, mais de manière plus faible.

Une interprétation, en termes d'interactions moléculaires, des variations de volume observées au cours de mélange de deux composés organiques liquides a déjà été avancée dans de nombreux cas [*voir*, par exemple, (1), (2), (3)], mais il semble que peu d'études aient considéré de manière systématique un nombre suffisant de mélanges.

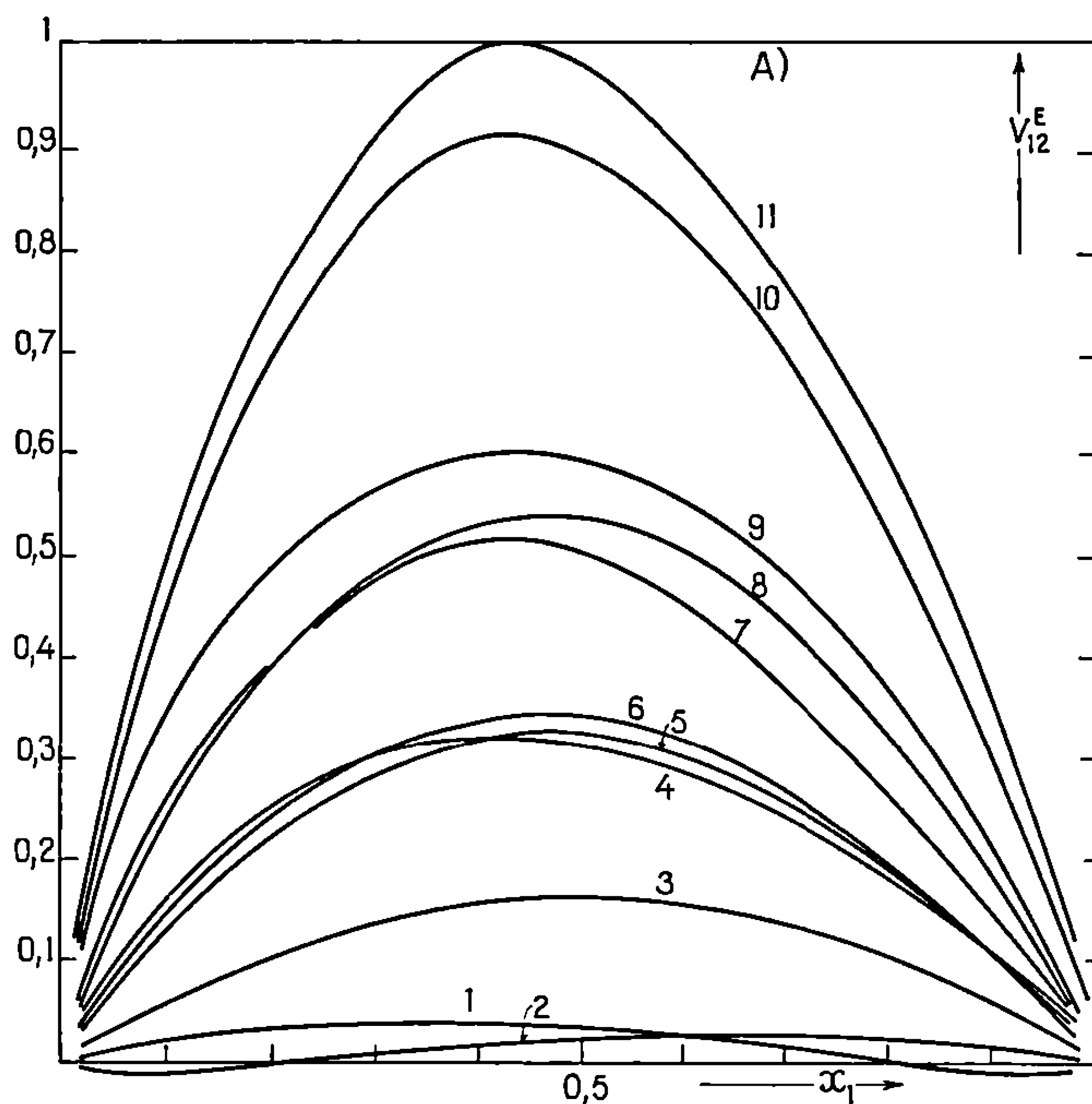


Fig. 1.

Graphiques $V_{12}^{E} = f(x_1)$. — Les courbes A correspondent à des mélanges dont le second constituant est le cyclohexane (C_6H_{12}), le premier constituant (de fraction molaire x_1) étant successivement :

(11) dioxanne = D; (10) N-méthylpyrrole = NMP; (9) **pyrrole** = P; (8) tétrahydrofuranne = THF; (7) **pyrrolidine** = **P**^{ine}; (6) N-méthylpyrrolidine = NMP^{ine}; (5) tétrahydropyranne = THP; (4) **pipéridine** = **Pip.**; (3) N-méthylpipéridine = NMPip.; (2) méthyleyelohexane = $CH_3C_6H_{11}$; (1) cyclopentane = C_5H_{10}.

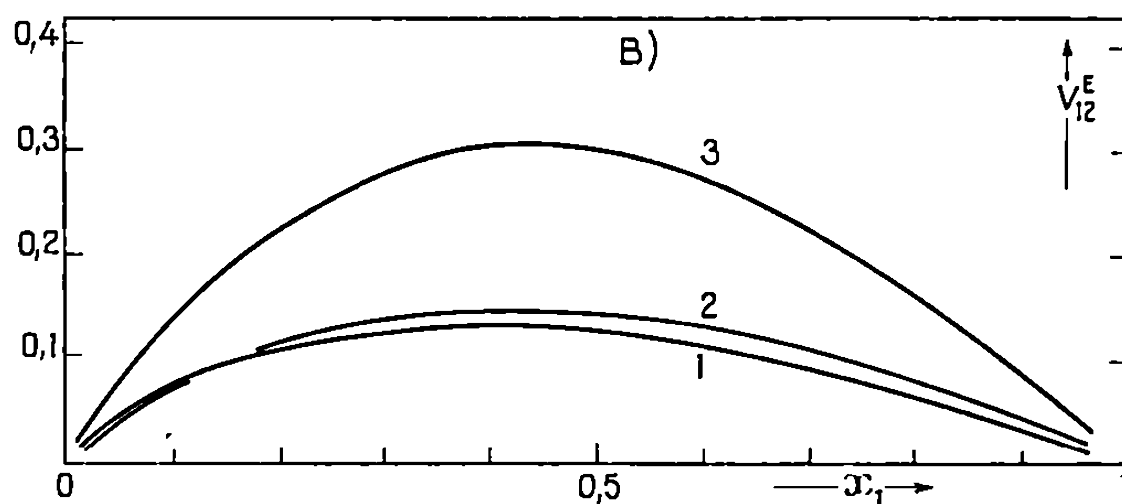


Fig. 2.

Les courbes B correspondent à des mélanges dont le deuxième constituant est le cyclopentane, le premier étant successivement :
(3) THF; (2) THP; (1) NMP[inc].

A partir de l'examen, dans un grand nombre de cas, des variations de volume accompagnant le mélange de deux composés organiques, nous nous sommes efforcés d'analyser le comportement d'un constituant polaire face à un constituant apolaire. Nous avons arrêté notre choix sur douze composés cycliques de structures analogues et d'encombrements voisins; parmi les composés polaires, certains sont susceptibles d'être autoassociés par liaison hydrogène (*voir* résultats expérimentaux).

Résultats expérimentaux. — Compte tenu de la précision du pienomètre utilisé, les incertitudes sur les mesures de volume molaire d'excès et de volume molaire partiel d'excès à dilution infinie sont respectivement :

$$\Delta V^E_{12} = \pm 10^{-2}\ \text{cm.mole}^{-1}; \qquad \Delta \bar{V}^E_i\infty = \pm 5.10^{-2}\ \text{cm}^3.\text{mole}^{-1}.$$

Dans le tableau ci-dessous, $\bar{V}^E_1\infty$ est, en $cm^3.mole^{-1}$, le volume molaire partiel d'excès du premier constituant considéré à dilution infinie dans le cyclohexane ou le cyclopentane, V^E_{12} est, en $cm^3.mole^{-1}$, le volume molaire d'excès du mélange pour la fraction molaire $x_1 = 0,5$ et μ_1 est le moment dipolaire du premier constituant exprimé en debyes.

		Solvant : C_6H_{12}.		Solvant : C_5H_{10}.	
1er constituant.	μ_1.	$\bar{V}^E_1\infty$.	V^E_{12}.	$\bar{V}^E_1\infty$.	V^E_{12}.
D	(0)	8,0	1,00	–	–
NMP	1,96	7,6	0,890	–	–
P	**1,75**	**7,2**	**0,585**	–	–
THF	1,74	3,30	0,585	1,81	0,305
THP	1,56	1,70	0,325	1,09	0,145
P[ine]	**1,33**	**3,70**	**0,500**	–	–
Pip	**1,10**	**2,52**	**0,310**	–	–
NMP[ino]	0,80	1,98	0,345	1,08	0,130
NMPip	0,76	0,70	0,160	–	–
C_5H_{10}	0	0,28	0,035	–	–
$CH_3C_6H_{11}$	0	—0,24	0,020	–	–
C_6H_{12}	0	–	–	—0,28	0,035

Les valeurs en caractère gras sont celles des composés susceptibles d'être autoassociés par liaison hydrogène. Toutes les valeurs de moments dipolaires ont été mesurées, en solution cyclohexanique, dans notre laboratoire.

Discussion des résultats. — 1° *Résultats relatifs aux volumes molaires d'excès* (V^E_{12}). — Le comportement parfait des mélanges de deux constituants apolaires (courbes A, 1 et 2) montre qu'on peut négliger l'influence

sur le volume des faibles différences de structures entre les composés choisis pris deux à deux.

Le tableau montre que, à l'exception de la N-méthylpyrrolidine dissoute dans le cyclohexane (ou le cyclopentane), la valeur de V_{12}^E, relevée dans le cas des mélanges polaire-apolaire équimoléculaires, semble croître avec le moment dipolaire, μ_1, du constituant polaire. On peut donc penser que la réduction des interactions dipôle-dipôle au sein du composé polaire, du fait de sa dissolution dans un composé apolaire, est responsable des dilatations croissantes observées.

Les valeurs de V_{12}^E observées dans le cas des systèmes dont le constituant polaire est, de surcroît, susceptible d'être autoassocié par liaison hydrogène, semblent légèrement supérieures à celles que donneraient, dans les mêmes conditions, des constituants de même polarité mais non autoassociés : ce fait pourrait être attribué à la réduction de l'autoassociation par dissolution dans le solvant apolaire.

On retrouve aussi ce fait connu : le dioxanne présente le comportement d'un composé fortement polaire (du fait de son important quadrupôle).

2° *Résultats relatifs au volume molaire partiel d'excès de chaque composant polaire infiniment dilué dans un solvant apolaire* ($\overline{V}_1^E \infty$). — Dans la grandeur et le signe de $\overline{V}_1^E \infty$ pourraient intervenir deux facteurs : un facteur de « configuration » (l'effet, sur le volume, de l'insertion d'une molécule *i* au sein d'un réseau de molécules *j* dépend de la taille et de la forme de *i* et de *j*) et d'un facteur d'interaction (les forces exercées sur *i* par un l'entourage de molécules *j* diffèrent de celles exercées par un entourage primitif de molécules *i*).

Les valeurs de $\overline{V}_1^E \infty$ d'un composé apolaire, dissous dans un solvant apolaire, sont très faibles, ce qui traduit à nouveau le caractère négligeable du facteur de « configuration » dans le cas des molécules étudiées dans ce travail.

Dans le cas des composés polaires dissous dans un solvant apolaire, toutes les valeurs de $\overline{V}_1^E \infty$ sont positives et, si l'on excepte comme précédemment la N-méthylpyrrolidine, croissent avec leur moment dipolaire : l'interprétation du paragraphe précédent se trouve donc corroborée.

Il faut cependant noter l'exaltation, ici considérable, des valeurs de $\overline{V}_1^E \infty$ observées pour les molécules susceptibles d'être autoassociées au sein du liquide pur; cette exaltation proviendrait de l'effet supplémentaire dû à la rupture des liaisons hydrogène, complète dans ce cas, par suite de la dilution infinie de ces molécules dans le solvant apolaire.

(*) Séance du 18 décembre 1967.

(1) A. N. Campbell, E. M. Kartzmark et G. M. T. M. Gieskies, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 407.
(2) J. J. Lindberg et V. Stenholm, *Finska Kemistsam fundets redd.*, 75, 1966, p. 22.
(3) G. C. Parakevopoulos et R. W. Missen, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 869.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, av. Moulay-Cherif, Rabat, Maroc.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure calorimétrique de la chaleur de dissolution du samarium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation des composés définis du système étain-samarium.* Note (*) de Mme **Annick Percheron**, MM. **Jean-Claude Mathieu** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaleur de dissolution du samarium dans l'étain a été mesurée à 967°K. Elle a permis de déterminer l'enthalpie partielle limite du samarium à 295°K, $\Delta\overline{H}^{\infty}_{Sm} = -45,6$ (kcal/mole). Les chaleurs de dissolution des composés définis du système étain-samarium ont été aussi déterminées. On a pu en déduire, en tenant compte de l'enthalpie partielle du samarium, leurs chaleurs de formation à 295°K en kilocalories par mole :

$\Delta H_f(Sm\,Sn_3) = -53,8$; $\Delta H_f(Sm_2\,Sn_3) = -86,9$; $\Delta H_f(Sm_5\,Sn_3) = -121,7$.

Les résultats présentés sont obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits (1). Le samarium étant volatil et oxydable, ses dissolutions dans l'étain sont effectuées sous une pression de 10^{-2} torr d'hélium.

Le bain solvant est constitué de 2 at-g environ d'étain (99,95 %). Les principales impuretés du samarium (99,8 %) sont en parties par million : europium, 1000; lanthane, 100; calcium, 300; oxygène, <500.

Les étalonnages sont réalisés par des additions successives au bain fondu de masses connues d'étain. La variation d'enthalpie de cet élément ainsi que celle du samarium sont déduites de la compilation de Hultgren et coll. (2).

Une première série de mesures à 873°K conduit à une valeur de la chaleur de dissolution (comprise entre — 55 et — 60 kcal/at-g) en accord avec celle déterminée à la même température par Morris et Pratt (3). Mais à 873°K, la vitesse de dissolution est très lente et probablement incomplète, ce qui rend difficile l'exploitation et l'interprétation des thermogrammes. Ces inconvénients ont été éliminés en opérant à 967°K.

Les effets thermiques mesurés rapportés à 1 at-g de soluté correspondent aux réactions



$$(1)\qquad \langle Sm \rangle_{295°K} + n\,(Sm_x,\ Sn)_{967,5°K} \rightarrow (n+1)\,(Sm_{x+dx},\ Sn)_{967,5°K} \quad (Q_1),$$

où la fraction atomique x du samarium évolue entre 0 et 5.10^{-3}. La variation dx est suffisamment faible pour que Q_1 puisse être assimilée

TABLEAU I.

x_{Sm} 10^3..........	0,300	0,829	1,361	1,895	2,436	3,190	4,811
Q_1 (kcal/at-g).....	—37,11	—38,60	—35,03	—36,13	—34,96	—35,04	—33,96

à l'enthalpie partielle du samarium référée à l'état solide (295°K) et pour la concentration $x + (dx/2)$.

Les résultats (tableau I et *fig.* 1) peuvent être traduits analytiquement par la droite d'équation : Q_1 (kcal/at-g) $= - 37{,}6 + 818\,x_{Sm}$ dont les coefficients numériques ont été déterminés par la méthode des moindres carrés.

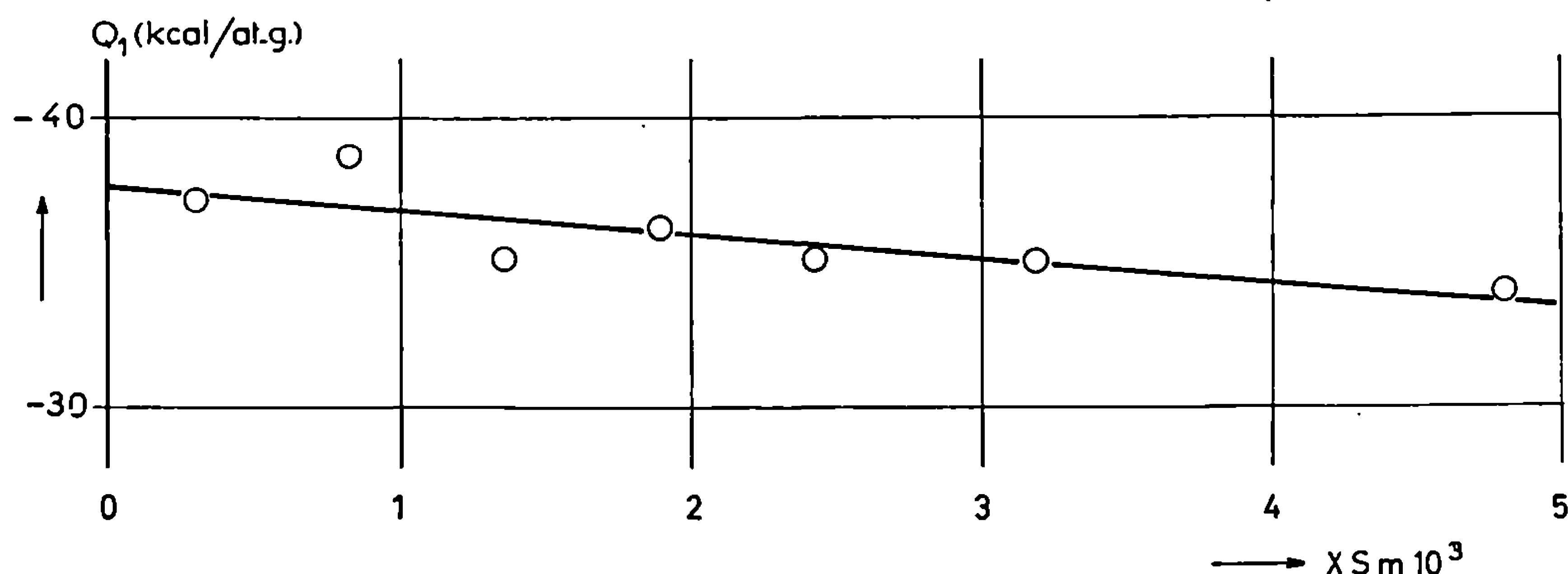


Fig. 1.

L'extrapolation à dilution infinie (*fig.* 1) conduit à la chaleur de dissolution de cet élément dans l'étain à 967,5°K : — 43,9 (kcal/at-g), compte tenu de la variation d'enthalpie du samarium avec la température. On peut en déduire, en considérant le samarium comme un liquide sous-refroidi, la valeur limite de son enthalpie partielle : $\Delta\overline{H}^{\infty}_{Sm} = - 45{,}6$ (kcal/at-g).

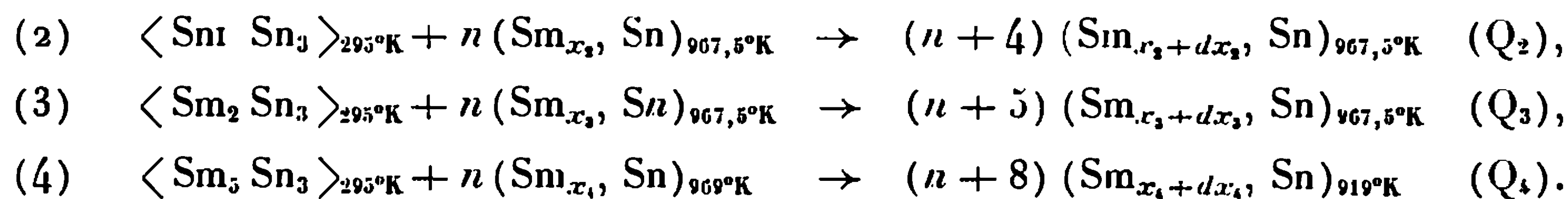
Dans le domaine de concentration étudié ($0 < x_{Sm} < 5.10^{-3}$), l'enthalpie partielle du samarium, $\Delta\overline{H}_{Sm}$ peut s'écrire

$$\Delta\overline{H}_{Sm} = - 45{,}6 + 818\,x_{Sm} \quad \text{(kcal/at-g)}.$$

Au-delà de la gamme de concentration précédente et à partir de ces mesures toute estimation relative à l'enthalpie de mélange de l'alliage liquide à l'aide de modèles d'interactions à un seul paramètre est compromise, étant donné la valeur élevée du paramètre d'interaction enthalpique.

Les composés définis étudiés : $Sm\,Sn_3$, $Sm_2\,Sn_3$, $Sm_5\,Sn_3$ [4] sont élaborés par cofusion du samarium à 99,8 % et d'étain à 99,99 %. Leur stœchiométrie est vérifiée par analyse chimique et par diffraction des rayons X. Les échantillons sont manipulés sous atmosphère inerte en raison de leur

très grande réactivité. La dissolution des composés est réalisée en trois séries de mesures suivant les réactions :



$$(2)\quad \langle Sm\, Sn_3 \rangle_{295^\circ K} + n\,(Sm_{x_2}, Sn)_{967,5^\circ K} \rightarrow (n+4)\,(Sm_{x_2+dx_2}, Sn)_{967,5^\circ K} \quad (Q_2),$$

$$(3)\quad \langle Sm_2\, Sn_3 \rangle_{295^\circ K} + n\,(Sm_{x_3}, Sn)_{967,5^\circ K} \rightarrow (n+5)\,(Sm_{x_3+dx_3}, Sn)_{967,5^\circ K} \quad (Q_3),$$

$$(4)\quad \langle Sm_5\, Sn_3 \rangle_{295^\circ K} + n\,(Sm_{x_4}, Sn)_{969^\circ K} \rightarrow (n+8)\,(Sm_{x_4+dx_4}, Sn)_{919^\circ K} \quad (Q_4).$$

où x_2, x_3, x_4 varient dans la même gamme de concentration que dans la réaction (1).

Les valeurs de la quantité de chaleur dégagée au cours de ces diverses dissolutions sont rassemblées dans le tableau II (Q_2, Q_3, Q_4).

TABLEAU II.

$Sm\,Sn_3$.

$x_{Sm} \cdot 10^3$.....	0,0805	0,280	0,515	0,766	1,036	1,299
Q_2 (kcal/mole)..	+ 36,03	+ 36,76	+ 34,26	+ 35,31	+ 36,36	+35,47
ΔH_{f_1} kcal/mole)..	— 54,68	— 55,19	— 52,50	— 53,34	+ 54,18	—53,06

$Sm_2\,Sn_3$.

$x_{Sm} \cdot 10^3$.....	0,3269	0,925	1,429	2,004	2,652	3,18	3,66
Q_3 (kcal/mole)..	+ 30,96	+ 33,67	+ 34,40	+ 32,40	+ 35,09	+36,93	+34,24
ΔH_{f_2} (kcal/mole)..	— 86,66	— 88,38	— 87,35	— 85,35	— 87,88	—87,95	—84,48

$Sm_5\,Sn_3$.

$x_{Sm} \cdot 10^3$.....	0,362	1,141	1,906	2,431	2,895
Q_4 (kcal/mole)..	— 40,08	— 45,74	— 42,36	— 38,79	— 38,24
ΔH_{f_3} (kcal/mole)..	—127,22	—124,04	—118,63	—120,05	—118,70

Compte tenu de la valeur de l'enthalpie de l'étain et après correction d'enthalpie pour ramener à la même température les réactions envisagées, la combinaison des réactions (1) et (2), (1) et (3), (1) et (4) conduit aux valeurs des chaleurs de formation à 295°K de ces divers composés (tableau II, $\Delta H_{f_{1,2,3}}$).

Ces quantités de chaleur sont évidemment indépendantes de la concentration en samarium dans le bain solvant. Leur valeur moyenne, affectée de leur écart maximal est en kilocalories par mole :

$$\Delta H_f(Sm\,Sn_3) = -53,8 \pm 1,4; \qquad \Delta H_f(Sm_2\,Sn_3) = -86,9 \pm 2,4;$$

$$\Delta H_f(Sm_5\,Sn_3) = -121,7 \pm 6,5.$$

La courbe représentant la variation d'enthalpie de mélange du système étain-samarium en fonction de la concentration, exprimée en fraction atomique à 295°K, est déterminée à partir des chaleurs de formation rapportées à un atome-gramme, en admettant qu'il n'existe aucune phase solide intermédiaire à cette température (*fig.* 2).

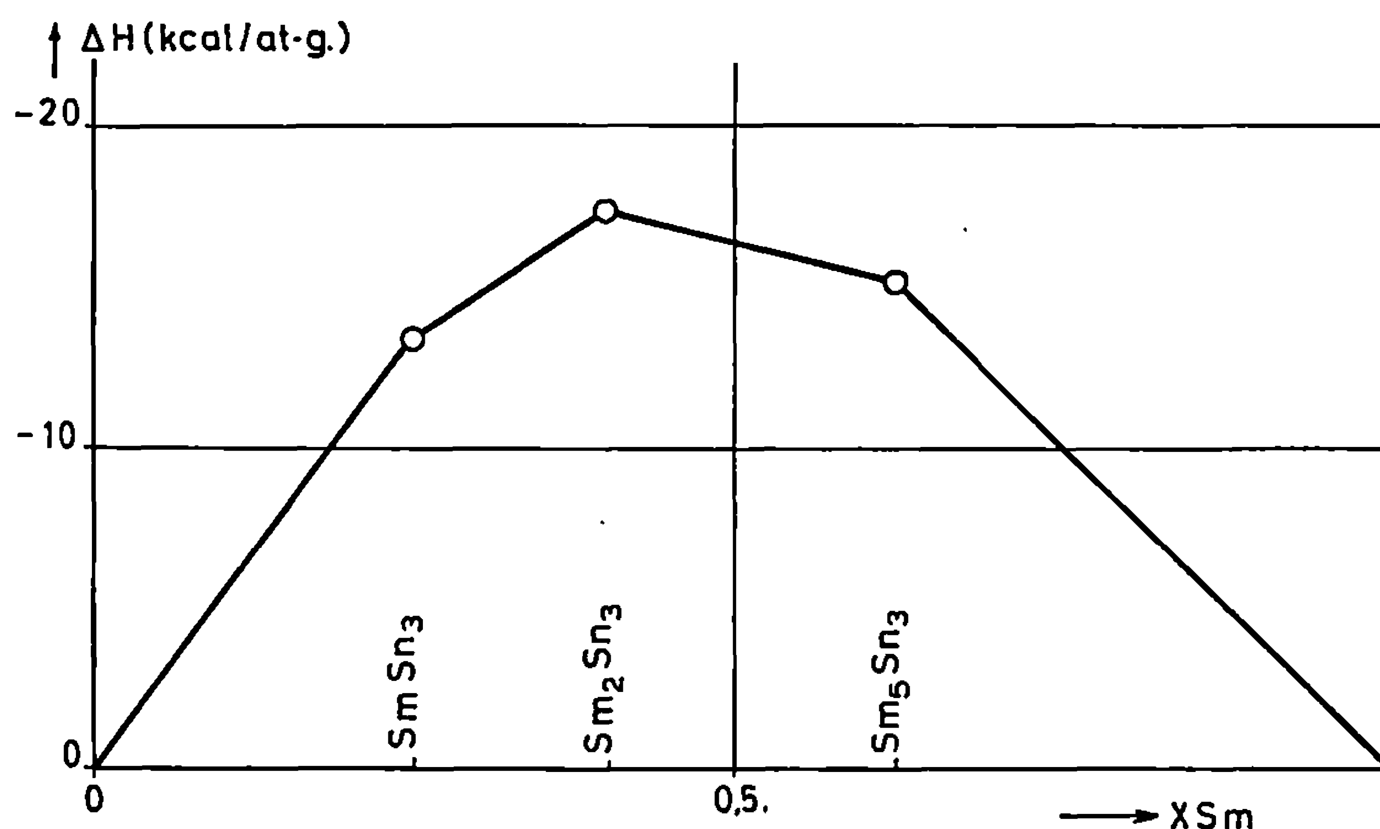


Fig. 2.

La figure 2 met en évidence la stabilité relative des composés étudiés. Elle décroît de Sm_2Sn_3 à $SmSn_3$. Cette dernière remarque n'est valable que dans la mesure où la contribution entropique n'affecte pas le classement des enthalpies par rapport à celui des enthalpies libres de formation de ces composés, ce qui fait l'objet d'une tentative de vérification par des mesures de tension de vapeur.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) J.-C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, Rapport SM 66/55, *Thermod. of Nuclear materials*, International Atomic Energy Agency, Vienne, 1, 1965.

(2) HULTGREN, ORR, ANDERSON et KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of metals and alloys* (Supplement), J. Wiley, New York, 1963.

(3) J. N. PRATT et A. W. MORRIS, *J. Less Common Metals*, 10, 1965, p. 91.

(4) A. PERCHERON et C. HENRY LA BLANCHETAIS, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2150.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, Grenoble, Isère* et *Laboratoire des Terres rares du Centre National de la Recherche Scientifique, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions de vapeur et de dissociation du sulfate et du carbonate de potassium fondus à haute température.* Note (*) de MM. **Jacques Dubois** et **Jacques Millet**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'études relatives au procédé de conversion magnéto-hydrodynamique en cycle ouvert, il est apparu nécessaire de préciser les valeurs des tensions de vapeur des composés alcalins présents dans le plasma, ainsi que leurs variations avec la température. Dans un premier temps, il a été procédé à la détermination expérimentale des tensions de vapeur et de dissociation des sulfate et carbonate de potassium fondus à haute température.

La détermination des températures de condensation des produits résultant de la semence alcaline, après conversion M. H. D. à cycle ouvert, suppose la connaissance des variations des tensions de vapeur de ces composés avec la température. Selon la teneur plus ou moins élevée du combustible en soufre et la nature du composé de potassium utilisé pour l'insémination (sulfate, carbonate, hydroxyde, etc.), les gaz de combustion ensemencés constituant le plasma renferment des proportions variables de sulfate et de carbonate de potassium, ces sels constituant la majeure partie des condensats. Il importe donc de déterminer pour des mélanges de ces deux composés, les variations de la tension de vapeur totale avec la température et la composition. Une étude bibliographique montre que rien n'existe à ce sujet et que les rares données sur les équilibres liquide-vapeur des constituants purs restent à préciser [([1]) à ([5])]. Ce sont les résultats relatifs aux corps purs que nous rapportons ici.

Choix de la méthode expérimentale. — La méthode de détermination des tensions de vapeur choisie est celle du transport gazeux ou de « transpiration » préconisée par Regnault ([6]) et von Wartenberg ([7]). Elle consiste à saturer un gaz inerte circulant à débit imposé, par la vapeur du composé étudié, à pression totale constante connue (généralement la pression atmosphérique). Dans ces conditions, la pression de vapeur peut être déduite de la perte de masse du composé pendant un temps donné.

La méthode n'est valable que si la saturation du gaz par la vapeur est effective, ce qui implique de très faibles débits, et si les pertes de masse par diffusion sont négligeables, ce qui peut être réalisé en opérant dans une enceinte pratiquement close.

Conditions expérimentales. — Un creuset cylindrique de platine renfermant une masse connue, de l'ordre de 5 à 10 g de sel préalablement desséché (provenance Merck), est placé dans un réacteur de porcelaine Pythagoras, contenu totalement dans un four électrique tubulaire vertical. Le balayage de gaz est assuré par une circulation d'argon débouchant à la surface du sel fondu au moyen d'un tube capillaire de platine. La

température du bain fondu est contrôlée par un thermocouple platine-platine rhodié (à 10 % de rhodium), placé au voisinage de la surface libre. Le gaz saturé de vapeur s'échappe à l'atmosphère au niveau du couvercle de platine du creuset par un orifice de 1 mm de diamètre. Une étude préliminaire nous a conduits à choisir, de façon à être dans les conditions de saturation, des débits gazeux de 10 à 20 $cm^3.mn^{-1}$. La durée d'une expérience est variable entre 5 et 40 h, selon la température. La vapori-

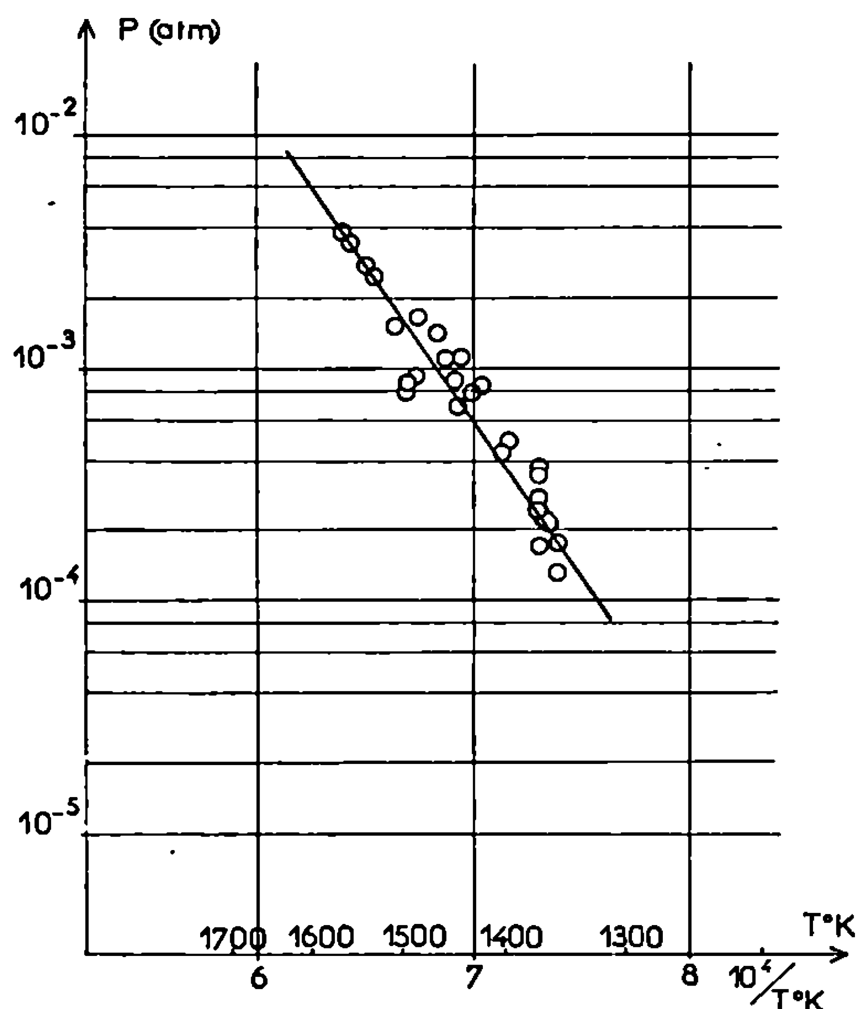


Fig. 1.

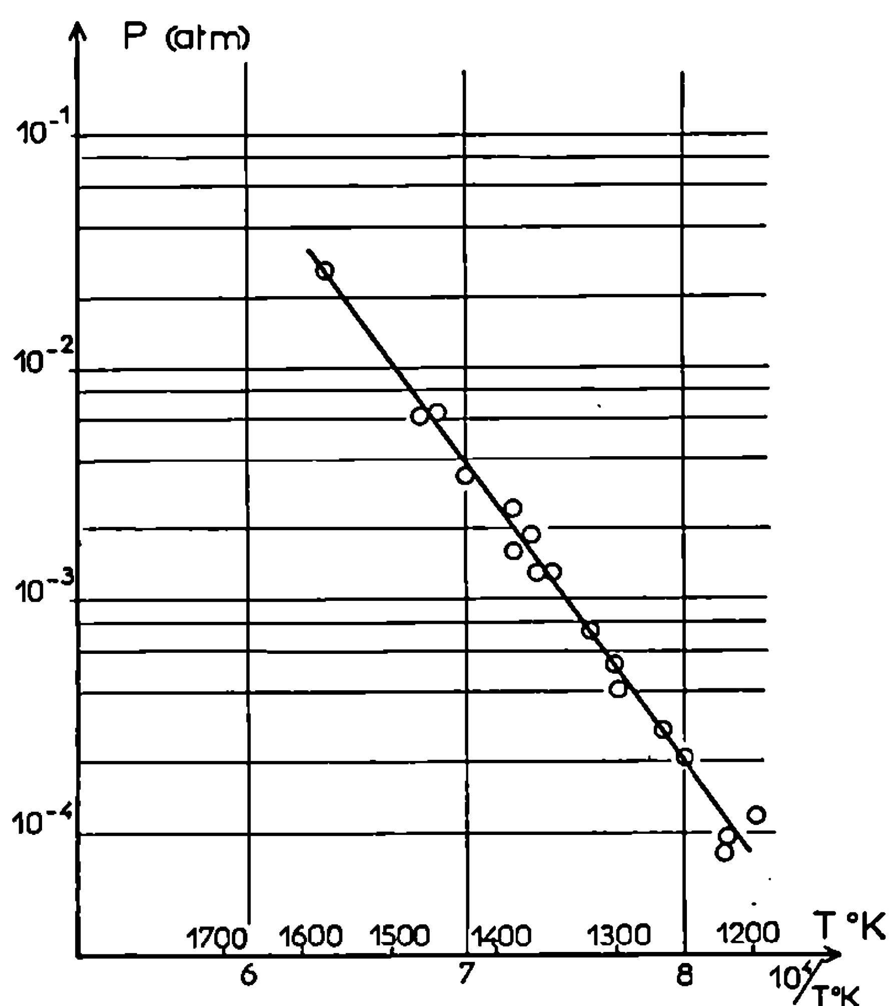


Fig. 2.

Fig. 1. — Tension de vapeur du sulfate de potassium fondu.

Fig. 2. — Tension de vapeur du carbonate de potassium fondu.

sation du sel pendant la montée en température du four, généralement négligeable, a dû néanmoins être décomptée aux températures les plus élevées. A la fin de l'expérience, le creuset est sorti du four et la perte de masse de l'échantillon (de 20 mg à 1 g) déterminée par pesée. Le domaine d'étude de chacun des sels a été choisi du point de fusion [8] à 1600°K.

Résultats. — *a. Sulfate de potassium.* — Les résultats expérimentaux relatifs au sulfate de potassium ont été rassemblés sur la figure 1, traduisant les variations du logarithme décimal de la tension de vapeur, exprimée en atmosphères, en fonction de l'inverse de la température absolue. Les valeurs reportées supposent la non-dissociation du sulfate aux températures considérées, ce qui a été vérifié en remplaçant la circulation d'argon par de l'oxygène pur, ce gaz ayant pour but de faire rétrograder une dissociation éventuelle. Dans les deux cas, l'écart entre les pertes de masse

relevées à la même température, reste voisin de l'écart expérimental, ce qui nous a conduits à admettre que la dissociation était pratiquement inexistante dans les conditions expérimentales de l'étude.

La loi linéaire traduisant la formule intégrée de l'équation de Clapeyron s'écrit sous la forme, valable entre le point de fusion et 1600°K :

$$\log_{10} P_{\mathrm{atm}} = 6,21 - \frac{1,351.10^4}{T_{°K}}.$$

On en déduit l'enthalpie de vaporisation égale à 61,8 kcal.mole^{-1} et, par extrapolation, le point d'ébullition (en l'absence de dissociation) à la température de 2175°K.

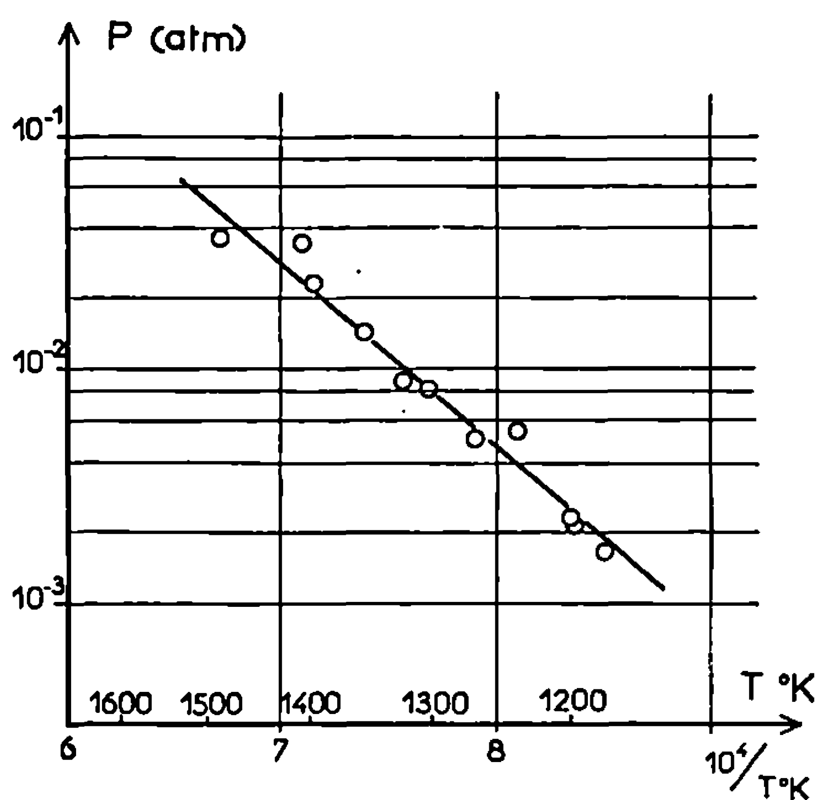


Fig. 3.

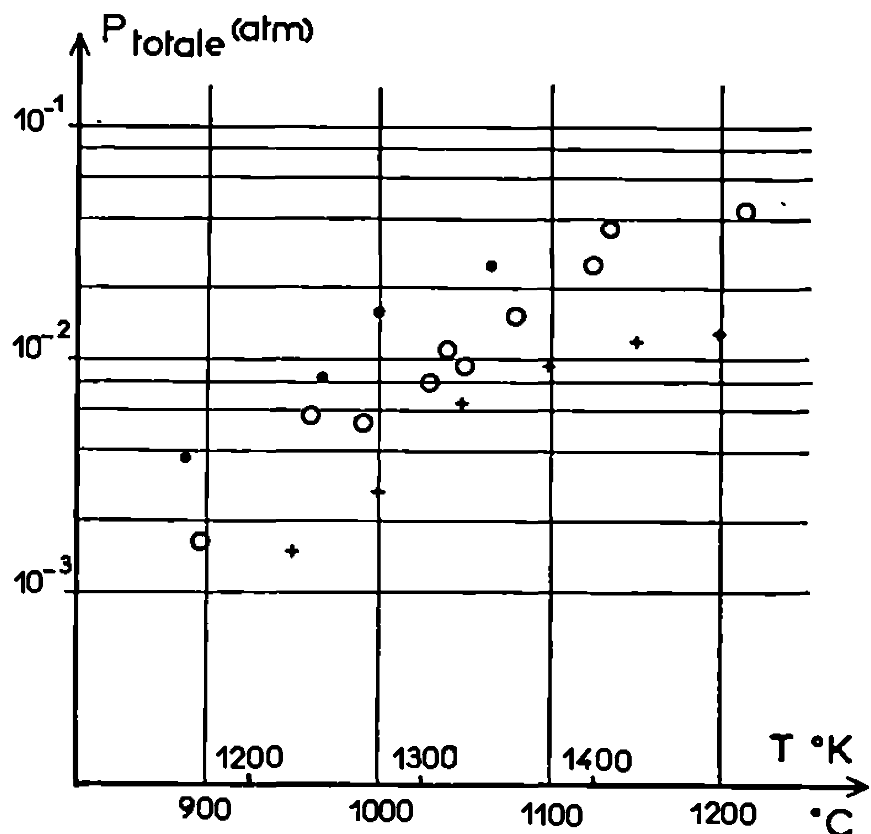


Fig. 4.

Fig. 3. — Pression d'anhydride carbonique provenant de la dissociation du carbonate de potassium.

Fig. 4. — Pression de vapeur totale du carbonate de potassium.

o présente étude

• référence [4]

+ référence [5].

b. Carbonate de potassium. — On met en évidence une dissociation du carbonate en comparant les pertes de masse obtenues en présence de circulations respectives d'argon et de gaz carbonique. Celles relevées sous argon, notablement plus élevées, conduisent à distinguer la tension de vapeur propre du sel, de la tension de dissociation se traduisant par un dégagement de gaz carbonique.

La figure 2 traduit les variations de la tension de vapeur en l'absence de dissociation, du carbonate de potassium entre son point de fusion et 1600°K. La loi linéaire observée correspond à la formule

$$\log_{10} P_{\mathrm{atm}} = 6,59 - \frac{1,282.10^4}{T_{°K}}.$$

L'enthalpie de vaporisation correspondante est égale à 58,6 kcal. mole^{-1}.

Sous un courant d'argon, à la tension de vapeur mesurée précédemment, vient s'ajouter la pression d'anhydride carbonique provenant de la dissociation. L'analyse chimique du bain fondu et de la vapeur montre que la dissociation s'opère aux températures considérées selon le schéma réactionnel



(1) $$K_2CO_{3\,liq} \rightleftharpoons K_2O_{liq} + CO_{2\,gaz}.$$

La variations de la pression d'anhydride carbonique avec la température sont reportées sur la figure 3. On en déduit la constante k_p relative aux pressions partielles s'appliquant à la réaction (1), qui se confond avec la pression d'anhydride carbonique et est donnée par la formule

$$\log_{10} k_p = \log_{10} P_{CO_2\,(atm)} = 3{,}92 - \frac{7{,}812.10^3}{T_{°K}}.$$

La stabilisation chimique du carbonate par une atmosphère gazeuse renfermant une pression partielle d'anhydride carbonique est effective, pour autant que celle-ci soit supérieure à celle correspondant à la dissociation. Ceci a pu être vérifié en utilisant une circulation d'un mélange d'argon et d'anhydride carbonique (à 10 % de CO_2). Dans ces conditions, les pertes de masse relevées sont les mêmes que sous anhydride carbonique pur. La courbe de la figure 2 est de ce fait, utilisable dans les conditions de la conversion M. H. D. puisque la teneur en anhydride carbonique du plasma, constitué des gaz de combustion, est voisine de 14 %.

La tension de vapeur totale, somme de la tension de vapeur et de la pression d'anhydride carbonique provenant de la dissociation, peut être calculée à partir des résultats expérimentaux; ses variations avec la température sont reportées sur la figure 4, où nous avons fait aussi figurer les valeurs antérieures relevées dans la littérature.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) JACKSON et MORGAN, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 1921, p. 116.

(2) A. B. HART et J. W. LAXTON, *Phil. Trans.*, London, A, 261, n° 1123, 1967, p. 541.

(3) E. BRINER, G. PAMM et H. PAILLARD, *Helv. Chim. Acta*, 31, n° 7, 1948, p. 2220.

(4) LEBEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 6, 1905, p. 426.

(5) J. P. HOWARTH et W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass. Technol. Trans.*, 15, 1931, p. 363.

(6) H. REGNAULT, *Anal. Chim.*, Paris, 15, 1845, p. 129.

(7) VON WARTENBERG, *Z. Elektrochem.*, 19, 1913, p. 482.

(8) R. BARDE, A. HEUZÉ, J. DUBOIS et J. MILLET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1257.

(Électricité de France, Direction des Études et Recherches, 17, avenue de la Libération, Clamart, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Expression théorique en fonction de la pression de la loi de vitesse de croissance d'une couche non protectrice formée par décomposition thermique d'un solide.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

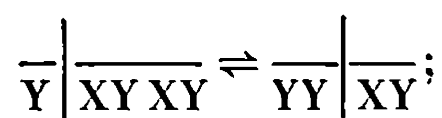
Dans l'hypothèse où les échanges gazeux entre le solide en cours de dissociation et la phase gazeuse se font par l'intermédiaire de la couche adsorbée, on définit trois régimes cinétiques distincts dont un régime stationnaire mixte auquel s'applique la loi des lenteurs, ce qui permet d'expliciter les constantes en fonction de la pression.

Si l'on considère un solide XY susceptible de subir une dissociation thermique suivant l'équation : $XY \rightleftharpoons Y + X$, où Y est une seconde phase solide et X un gaz, on obtient dans de nombreux exemples expérimentaux une loi de vitesse qui, à température et pression constantes, s'exprime comme une quantité proportionnelle à la surface du solide originel non décomposé au temps t. Cette loi s'interprète en admettant une germination pratiquement instantanée et la formation d'une couche solide perméable au gaz et donc non protectrice.

L'adsorption peut jouer un rôle important dans les échanges gazeux avec les phases solides. Tamotsu Kondow et Kenzi Tamaru [1], étudiant la cinétique de décomposition thermique d'ammoniacates, font l'hypothèse d'un blocage de la dissociation par le gaz adsorbé, de sorte que la décomposition du solide ne peut avoir lieu qu'à travers les parties de sa surface non recouvertes; la vitesse de la réaction de décomposition est alors supposée proportionnelle à la fraction non recouverte $1 - \theta$ de l'interface tandis que la vitesse de la réaction de recombinaison est supposée proportionnelle à la fraction θ de cette surface recouverte par les molécules adsorbées. Toutefois ces auteurs ne considèrent que le cas où l'adsorption supposée à l'équilibre sous la pression P est seule régulatrice.

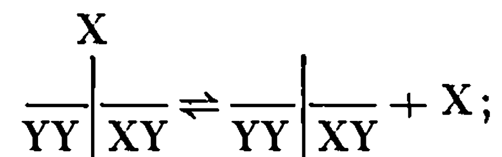
Nous nous proposons de montrer que plusieurs processus peuvent être régulateurs, soit seuls, soit conjugués en partant de l'hypothèse non d'un blocage de la réaction de décomposition par le gaz adsorbé, mais d'une plus faible probabilité de la réaction directe où les molécules gazeuses ne transiteraient pas par la phase adsorbée. Nos hypothèses de départ peuvent être ainsi formulées en admettant la réversibilité de chaque réaction partielle :

(1) Dissociation du solide sur la fraction non recouverte de l'interface pour donner des molécules adsorbées :

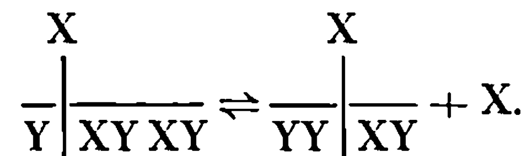


$$\overline{Y}\Big|\overline{XY\,XY} \rightleftharpoons \overline{YY}\Big|\overline{XY};$$

(2) Désorption du gaz :



(3) Dissociation directe sans passage par les sites d'adsorption vacants :



La contribution de ce dernier processus sera considérée comme négligeable et de plus, on admet l'équivalence énergétique et numérique des sites sur les surfaces des solides en contact à l'interface réactionnel, ce qui est évidemment une hypothèse simplificatrice. Dans ces conditions, en désignant par S l'aire de l'interface et par s_0 le nombre initial de sites vacants par unité de surface, les équations de vitesse correspondant aux schémas (1), (2) inversé et (3) s'écriront :

(4) $$v_e = [k'_e s_0 (1 - \theta) - k''_e s_0 \theta] S;$$

(5) $$v_a = [k'_a s_0 (1 - \theta) P - k''_a s_0 \theta] S;$$

(6) $$v_r = [k'_r - k''_r P] S.$$

On transforme ces équations en faisant apparaître le taux de recouvrement θ^0 à l'équilibre du premier processus : équation (4); le taux de recouvrement θ^* à l'équilibre d'adsorption sous la pression P : équation (5); la pression d'équilibre P^0 : équation (6) et l'on écrit qu'en régime établi, la variation dans le temps dt du nombre de sites occupés par les molécules gazeuses provenant à la fois du gaz par adsorption et du solide par dissociation est nulle :

(7) $$\frac{dC_a}{dt} = \frac{1}{S}(v_e + v_a) = \frac{k_e}{\theta_0}(\theta^0 - \theta) + \frac{k_a P}{\theta^*}(\theta^* - \theta) = 0$$
$$(k_e = k'_e s_0,\ k_a = k'_a s_0).$$

Cette équation peut être satisfaite de plusieurs façons : 1° Le premier processus fournissant des molécules adsorbées par dissociation du solide est extrêmement rapide par rapport à l'adsorption des molécules gazeuses : $k_e \to \infty$ et pour que v_a conserve une valeur finie $\theta \to \theta_0$. L'adsorption des molécules gazeuses est seule régulatrice et la vitesse

$$v = -v_a = (k_a P/\theta^*)(\theta^0 - \theta^*) S.$$

2° C'est le second processus qui est très rapide par rapport au premier : $k_a \to \infty$; $\theta \to \theta^*$ et le premier processus est seul régulateur

$$v = v_e = \frac{K_e}{\theta^0}(\theta^0 - \theta^*) S.$$

3° Les deux processus ont l'un et l'autre des constantes de vitesse du même ordre de grandeur; leurs vitesses propres doivent donc s'harmoniser

pour aboutir à un régime stationnaire mixte dont la vitesse v correspond à une valeur de θ qui n'est plus le recouvrement à l'équilibre d'adsorption θ^* sous la pression P. Les deux inconnues v et θ peuvent être tirées du système des deux équations :

$$v = \frac{k_e}{\theta^0}(\theta^0 - \theta)\,S; \tag{8}$$

$$v = -\frac{k_a P}{\theta^*}(\theta^* - \theta)\,S. \tag{9}$$

En écrivant que : $\theta^0 - \theta^* = \theta^0 - \theta - (\theta^* - \theta)$, on obtient

$$\frac{1}{v} = \frac{\theta^0}{k_e(\theta^0 - \theta^*)\,S} + \frac{\theta^*}{k_a P(\theta^0 - \theta^*)\,S}, \tag{10}$$

expression conforme à la loi des lenteurs énoncée dans le cas de la croissance des couches protectrices par M. Billy et G. Valensi ([2]) et qui se vérifie en régime stationnaire mixte ([3]) quelle que soit la formulation, utilisant des différences de potentiel chimique ou de concentration ou de taux de recouvrement pourvu que ces grandeurs se rapportent à la même particule et que les phénomènes partiels puissent être exprimés par des réactions réversibles.

Ainsi, la lenteur du phénomène global est égale à la somme des lenteurs qu'auraient les phénomènes partiels si chacun d'eux était seul régulateur.

Dans ces conditions :

$$\theta^0 = \frac{K_e}{1 + K_e}, \qquad \theta^* = \frac{K_a P}{1 + K_a P}, \qquad K_e = \frac{k'_e}{k''_e}, \qquad K_a = \frac{k'_a}{k''_a}, \qquad K_r = \frac{k'_r}{k''_r}.$$

Dans les trois cas, si le système se trouve en équilibre, on doit avoir $v = 0$, ce qui implique $\theta^* = \theta^0$ et permet de définir la pression d'équilibre $P^0 = K_e/K_a = K_r$.

Si, par exemple, l'échantillon est sphérique, en désignant par ξ le degré d'avancement global, fraction du solide dissociée à l'instant t, tel que $(\xi = 1 - r^3/r_0^3)$, (r_0, rayon initial et r, rayon de la partie non décomposée), l'équation (10) devient :

$$\frac{dt}{d\xi} = \frac{r_0 \rho}{3M(\theta^0 - \theta^*)}\left[\frac{\theta^0}{k_e} + \frac{\theta^*}{k_a P}\right](1 - \xi)^{-\frac{2}{3}}. \tag{11}$$

Par intégration, on obtient l'expression du degré d'avancement en fonction du temps :

$$t = \frac{r_0 \rho}{M(\theta^0 - \theta^*)}\left[\frac{\theta^0}{k_e} + \frac{\theta^*}{k_a P}\right]\left[1 - (1 - \xi)^{\frac{1}{3}}\right]. \tag{12}$$

Comme

$$\frac{\theta^0 - \theta^*}{\theta^0} = \frac{P^0 - P}{P^0(1 + K_a P)} \qquad \text{et} \qquad \frac{P(\theta^0 - \theta^*)}{\theta^*} = \frac{P^0 - P}{1 + K_a P^0},$$

on voit qu'à degré d'avancement constant, la vitesse tend à devenir,

soit proportionnelle à l'écart de la pression avec la pression d'équilibre, soit fonction homographique de la pression, selon que k_e est très supérieur (adsorption régulatrice) ou très inférieur (processus interfacial régulateur) à k_a à une température donnée. Dans le cas où la réaction ne passerait pas par le stade de l'adsorption, l'équation (6) montre que la vitesse serait également proportionnelle à $(P_0 - P)/P_0$. Lorsque $P \neq P_0$, ces lois peuvent être modifiées par le ralentissement de la germination provoquant un changement de régime de deuxième espèce ([4]). Nous donnerons des exemples expérimentaux d'application dans une publication plus détaillée.

(*) Séance du 11 mars 1968.

([1]) T. Kondow et K. Tamaru, *Z. Physik. Chem.*, 50, nos 22-29, 1965, p. 22.
([2]) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 632.
([3]) *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 742.
([4]) *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de suspensions de noirs de carbone dans des sols d'oxyde de thorium.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Jacques Lahaye** et **Jean-Pierre Giboz**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les forces d'interaction entre les particules d'un noir de carbone thermique, et des sols d'oxyde de thorium, permettent d'obtenir des suspensions stables de noir de carbone dans des sols d'oxyde de thorium. Toutefois, dans les conditions expérimentales décrites par les auteurs, ces forces ne semblent pas suffisamment grandes pour détruire les particules de noir de carbone et en libérer les cristallites élémentaires.

La préparation de particules de carbures de thorium et d'uranium, employées dans certains réacteurs nucléaires, est généralement effectuée à partir de suspensions de noirs de carbone dans des sols des oxydes correspondants (1). Selon des travaux récents de K. J. Notz (2), il semblerait que les interactions, entre les particules de noir de carbone et les sols d'oxydes de thorium et d'uranium, soient suffisamment grandes pour détruire les particules de noir de carbone et en libérer les cristallites élémentaires. Il est certain que cette propriété, si elle se vérifiait, serait d'un très grand intérêt pour l'étude des noirs de carbone. C'est pourquoi, nous nous sommes proposé d'étudier l'action des sols d'oxyde de thorium sur les particules de noir de carbone.

Nos essais ont porté sur un noir thermique, le « Sterling FT » (3).

Des sols très stables ont été préparés [(1), (4), (5)]. L'addition, sous agitation, de « Sterling FT » aux sols d'oxyde de thorium obtenus, conduit à la formation de suspensions qui ne décantent que par centrifugation.

Les viscosités des suspensions obtenues, déterminées à l'aide d'un viscosimètre de Höppler, sont portées sur la figure 1, représentant la viscosité relative par rapport à l'eau des suspensions de noir de carbone, en fonction du rapport pondéral C/ThO_2. Au-delà d'une certaine valeur du rapport C/ThO_2, la viscosité augmente très rapidement. Cette valeur, déterminée par l'intersection des prolongements des deux parties linéaires de la courbe 1, est voisine de 9.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux de K. J. Notz (2).

Examen par microscopie électronique des suspensions de « Sterling FT ». — L'examen par microscopie électronique, des suspensions de « Sterling FT », donne les résultats représentés par les clichés 1 et 2.

La micrographie 1 met en évidence les trois points suivants :

— les particules de « Sterling FT » conservent leur forme initiale;

— chaque particule est entourée d'une auréole;

— à côté des particules de noir de carbone, figurent des agrégats que la diffraction électronique révèle être de l'oxyde de thorium.

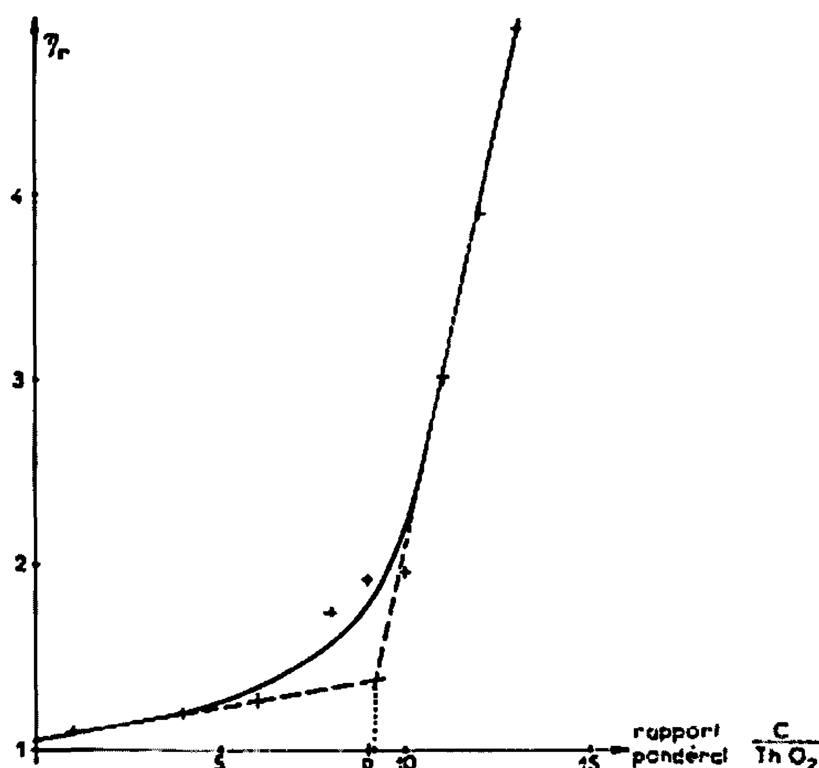


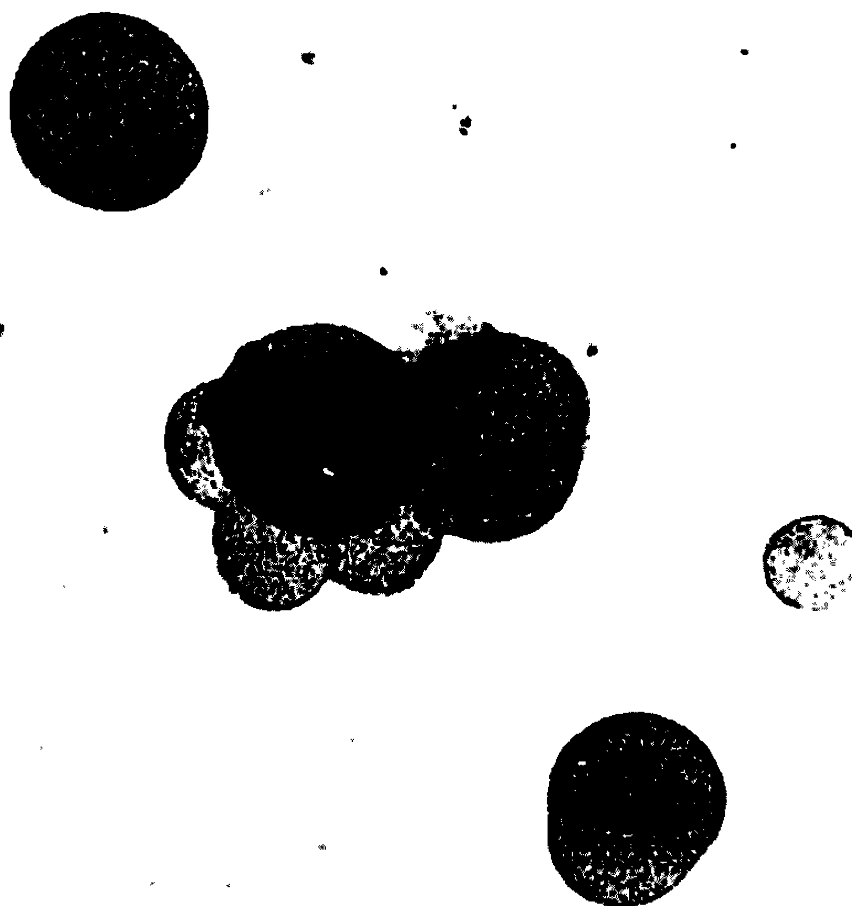
Fig. 1. — Viscosité relative par rapport à l'eau de suspensions de « Sterling FT » dans des sols d'oxyde de thorium.



Cliché n° 1. — Micrographie d'une suspension de « Sterling FT » dans un sol d'oxyde de thorium. (G × 50 000.)

La micrographie 2 montre l'aspect des particules de « Sterling FT » après élimination de l'oxyde de thorium, par sa dissolution dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Les particules de « Sterling FT » se présentent, comme sur la micrographie précédente, sous la forme de sphères entourées d'une auréole. Il n'est pas encore possible de déterminer, avec précision, si cette auréole est due à un début de destruction de la particule de noir de carbone, ou à la présence d'oxyde de thorium solidement fixé à la particule.

Néanmoins, il apparaît dès maintenant que, dans les conditions où nous avons opéré, et contrairement aux résultats de K. J. Notz, les forces



Cliché n° 2. — Micrographie d'une suspension de « Sterling FT » dans un sol d'oxyde de thorium, après purification par une solution concentrée d'acide chlorhydrique. (G × 50 000.)

d'interaction entre les particules de noir de carbone et l'oxyde de thorium ne sont pas suffisamment grandes pour provoquer la destruction complète des particules de carbone en cristallites élémentaires.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) P. A. Haas, S. D. Clinton et A. T. Kleinsteuber, *Can. J. Chem. Eng.*, 1966, p. 348-353.

(2) K. J. Notz, *J. Phys. Chem.*, 71, n° 6, 1967, p. 1965-1966.

(3) Noir de diamètre arithmétique moyen égal à 1800 Å, fabriqué par la Société Godfrey L. Cabot.

(4) P. A. Haas et M. H. Lloyd, *A. E. C.*, Accession n° 31.689, Rept O. R. N. L. n° 2.159.

(5) H. Brintzinger et A. Molleus. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, 1947, p. 343-346.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
3, *rue Alfred-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation du tungstène et du rhénium sous basse pression.* Note (*) de MM. **Albert Cassuto** et **Jean-Pierre Mihe**, présentée par M. Maurice Letort.

Les rendements de choc d'oxydation du tungstène et du rhénium ont été mesurés dans un domaine de température compris entre 1400 et 2 500°K pour des pressions d'oxygène variant entre 5.10^{-6} et 3.10^{-4} torr. Les courbes passent par un maximum dépendant de la pression, dû à la production d'oxygène atomique à haute température (> 2 000°K). Elles vérifient les mêmes types d'équations, ce qui implique un mécanisme d'oxydation analogue.

Depuis Langmuir [1], de nombreux auteurs se sont intéressés à l'oxydation du *tungstène* et à son mécanisme. Mais c'est récemment [[2], [3]], qu'une théorie cohérente a pu être élaborée. Les réactions précédées par l'adsorption et la dissociation de l'oxygène sur deux catégories de sites, produisent WO_2, WO_3, $(WO_3)_2$ et $(WO_3)_3$, mis en évidence par spectrométrie de masse [[2], [4], [5]].

Un des mérites principaux de cette théorie est de faire comprendre pour quelle raison le rendement de choc d'oxydation, passe par un maximum avec la température, dont la position est donnée par une relation due à Perkins et Crooks [6] :

$$P_{O_2} = 2,5.10^7 \exp - \frac{104\,000}{RT}.$$

Le rendement de choc décroît à très haute température en raison de la diminution du degré de recouvrement de la surface en oxygène, celui-ci étant désorbé sous forme atomique.

Les résultats concernant le *rhénium* sont beaucoup plus limités. Studier [7] a pu détecter les oxydes ReO_2, ReO_3, ReO_4 et Re_2O_7 et nous avons quant à nous [8] mesuré les variations du degré de recouvrement de la surface, ce qui nous a permis de démontrer qu'au-dessus de 1900°K, la désorption de l'oxygène est atomique (135 kcal/atome). Une suite de cette étude, qui confirme les résultats obtenus par Hamamura et Tomita [9] est présentée dans cette Note.

Le montage expérimental que nous avons utilisé [10] comprend un ruban de tungstène ou de rhénium (4 cm²) situé dans une ampoule évacuée par un groupe de pompage (vide résiduel : 10^{-8} torr).

L'utilisation de vannes magnétiques permet d'obtenir des vitesses de pompage variables de façon à modifier le nombre de chocs moyen subis par les molécules d'oxygène sur le ruban. Le réacteur est relié à un spectromètre de masse.

Les résultats ont été obtenus après décarburation prolongée des rubans. A très haute température, les valeurs ont été corrigées en raison de la production de CO et de CO_2 (10 %).

Les figures 1 et 2 représentent respectivement l'évolution du rendement de choc d'oxydation du tungstène et du rhénium.

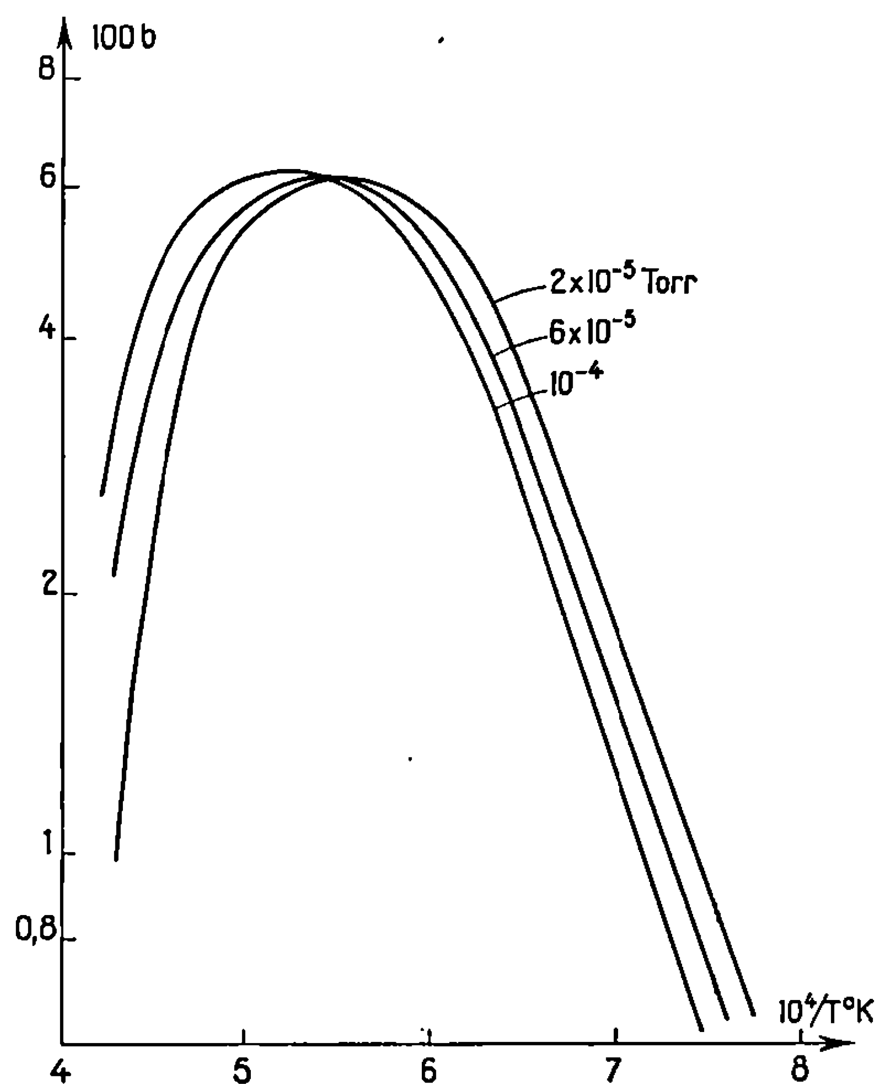


Fig. 1.

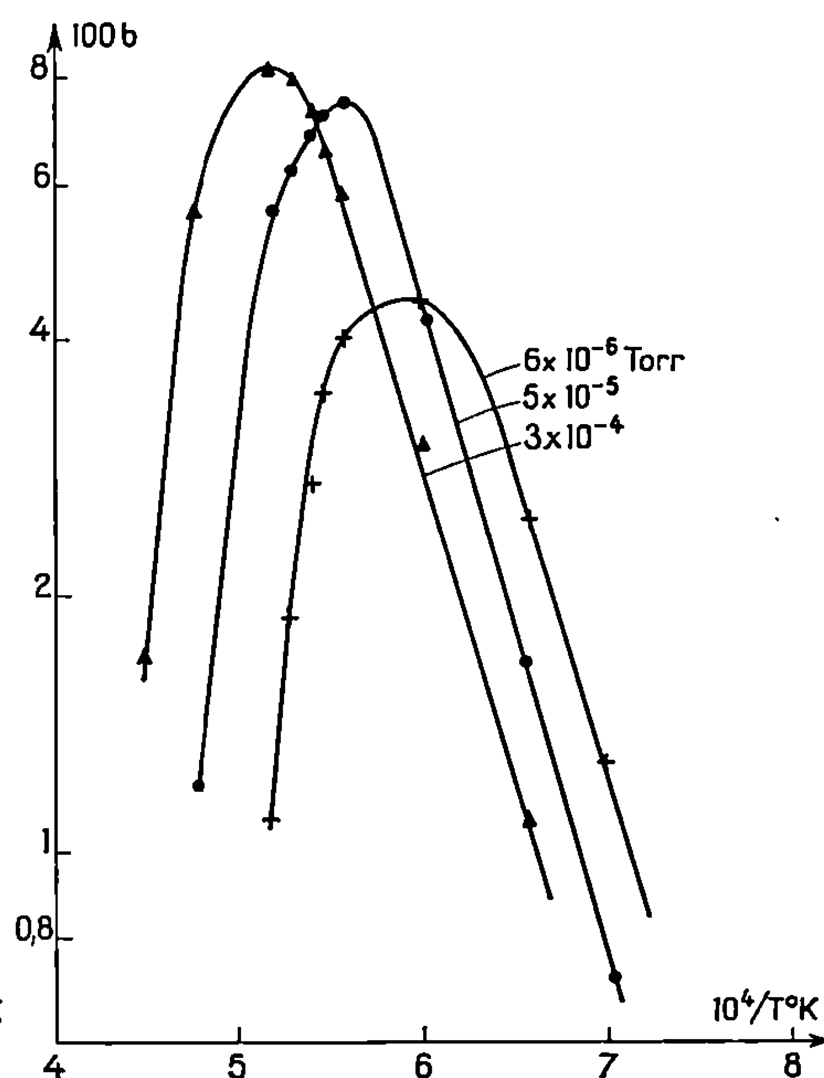


Fig. 2.

Fig. 1. — Rendement de choc de disparition de l'oxygène sur un ruban de tungstène chauffé.

Fig. 2. — Rendement de choc de disparition de l'oxygène sur un ruban de rhénium chauffé.

Les conclusions sont les suivantes :

Pour le tungstène, nos résultats sont très comparables à ceux de Singleton ([11]). A des températures inférieures à 1700°K, le rendement de choc suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de l'ordre de 29 kcal/mole. La vitesse de disparition est alors proportionnelle à $P_{O_2}^{0,7}$.

Le tableau I rassemble les résultats de la littérature.

En dehors des valeurs données dans les références ([6]) et ([14]) obtenues sous haute pression, l'ensemble est cohérent et implique une étape limitative d'énergie d'activation environ 30 kcal/mole qui correspond à la formation des oxydes. La position du maximum semble dépendre de la

TABLEAU I.

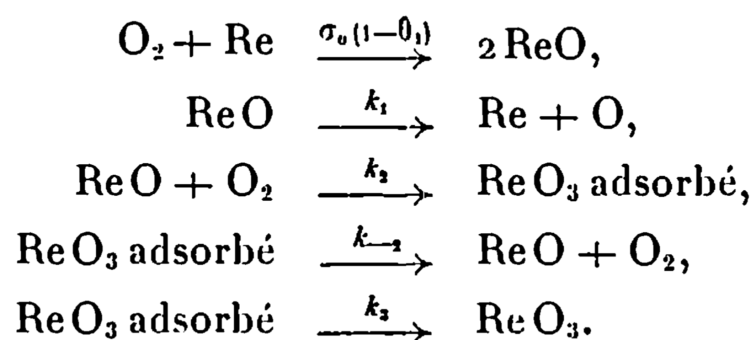
Référence.	Valeur de E (kcal/mole).	Ordre.
(3)	23,1	–
(6)	43,9	0,59
(11)	33	0,7
(12)	25,4	–
(13)	27,7	–
(14)	42	–
Nos résultats	29	0,7

pression initiale et vérifier l'équation de Perkins et Crooks (6). La décroissance du rendement de choc est effectivement constatée et implique l'évaporation de l'oxygène sous forme atomique. En effet, si l'on contamine volontairement les parois de l'ampoule par un hydrocarbure adsorbé, on n'observe plus de maximum et l'on détecte la formation de CO et de CO_2, qui ne peut être due qu'à la réaction de l'oxygène atomique avec l'hydrocarbure.

Pour le rhénium, les résultats sont en tous points comparables. Jusqu'à 1600°K, le rendement de choc suit une loi d'Arrhénius d'énergie d'activation 32,5 kcal/mole et la vitesse est proportionnelle à $P_{O_2}^{0,8}$. Le rendement passe par un maximum dont la position vérifie encore la loi de Perkins et Crooks, quoique sa valeur ne reste pas constante. Ce dernier phénomène est sans doute dû à des corrections importantes motivées par la formation de CO_2. A très haute température l'ordre est voisin de 1,8.

Il est donc permis de penser que le mécanisme d'oxydation du rhénium est analogue à celui du tungstène. A très haute température, la vitesse de réaction décroît en raison de la diminution du degré de recouvrement de la surface due à une évaporation de l'oxygène sous forme atomique. L'élaboration d'un mécanisme couvrant toute la gamme de température nécessite la connaissance des oxydes désorbés et leur vitesse de formation. Un appareil destiné à poursuivre cette étude est en cours de construction.

Si l'on tient compte des résultats de Hamamura (9) qui tendent à prouver qu'à partir de 1400°K, ReO_3 est évaporé et non Re_2O_7, le mécanisme simple suivant permet d'expliquer l'ensemble des résultats :



A basse température, l'ordre de la réaction serait unitaire et l'énergie d'activation correspondrait à $E_2 + E_3 - E_{-2}$.

A très haute température, l'ordre serait deux et l'énergie d'activation deviendrait négative et égale à $E_2 + E_3 - E_{-2} - E_1$.

Les valeurs expérimentales des ordres, seraient interprétables si l'on admet que l'oxygène de la première couche est désorbé partiellement sous forme moléculaire à basse température.

(*) Séance du 15 janvier 1968.

(1) I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 1913, p. 105 et 37, 1591, p. 1139.
(2) P. O. Schissel et O. C. Trulson, *J. Chem. Phys.*, 46, 1965, p. 737.
(3) P. N. Walsh, J. M. Quets et R. A. Graff, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1144.
(4) J. B. Berkowitz-Mattuck, A. Büchler, J. L. Engelke et S. N. Goldstein. *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2722.
(5) Yv. Ptushinskii, *Surface Science*, 6, 1967, p. 42.
(6) R. A. Perkins et D. D. Crooks, *J. Metals*, 13, 1961, p. 490.
(7) M. H. Studier, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 189.
(8) A. Cassuto, A. Pentenero et P. Le Goff, *J.Chim. Phys.*, 10, 1965, p. 1113.
(9) T. Hamamura et G. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 1066.
(10) Certains résultats expérimentaux ont été obtenus grâce à l'aide de MM. Y. Boisdron et M. Kornmann.
(11) J. M. Singleton, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 2819.
(12) H. U. Anderson, *Thèse*, U. C. R. L. 10135, avril 1962.
(13) J. A. Becker, E. J. Becker et R. G. Brandes, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 411.
(14) R. W. Bartlett, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1097.

(Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., route de Vandœuvre, Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure des produits d'insertion ternaires graphite-métal alcalin-tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Michel Nominé** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

Les produits d'insertion ternaires graphite-métal alcalin-tétrahydrofuranne sont du premier stade. Les différences de périodes suivant l'axe $\vec{c}$ des diverses phases formées sont dues à des degrés variables de solvatation des ions alcalins. Des modèles de structure sont proposés. L'évolution structurale des phases lors de décomposition thermique progressive est discutée.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les produits ternaires graphite-métal alcalin-tétrahydrofuranne (THF) sont formés de plusieurs phases de périodes I_{c_0} suivant l'axe $\vec{c}$ différentes. L'objet de la présente Note est de préciser la structure de ces phases ainsi que leur évolution structurale au cours de leur décomposition thermique progressive.

1. Stade de l'insertion. — Le stade de l'insertion, soit le rapport entre le nombre d'intervalles graphitiques au nombre d'intervalles occupés par une couche de réactif, a été déterminé à partir des diagrammes de rayons X et confirmé par pyenométrie à l'hélium.

Toutes les phases ternaires que nous avons appelées φ_1, φ_2 et φ_3 ([1]) *sont du premier stade* c'est-à-dire qu'elles sont constituées par un empilement régulier alterné d'une couche graphitique et d'une couche de métal alcalin solvaté par des molécules de THF.

2. Modèles de structure. — Nous avons cherché pour chaque phase un modèle de structure qui rend compte le plus exactement possible des écartements $e_i (e_i = I_{c_0} - 3{,}35\ \text{Å})$ entre deux couches graphitiques adjacentes à une couche insérée, compte tenu des dimensions des ions alcalins et de celles des molécules de THF; la grandeur e_i représente ici l'épaisseur apparente de la couche insérée.

a. Phases φ_1. — Les phases φ_1(Li), φ_1(Na) et φ_1(K) obtenues avec les différents métaux alcalins utilisés ont sensiblement le même écartement e_i qui est de 3,8-3,9 Å. Cet écartement correspond à l'épaisseur des molécules de THF dont le cycle est disposé parallèlement aux plans graphitiques; chaque ion peut au plus être au contact de trois molécules de THF.

b. Phases φ_2. — Dans le cas de la phase φ_2(Li), l'écartement expérimental 9,12 Å s'interprète parfaitement en supposant que l'ion Li^+ est solvaté par quatre molécules de THF disposées suivant les quatre directions principales d'un tétraèdre régulier.

L'écartement e_i étant seulement de 7,77 Å dans le cas de φ_2(Na), on est donc conduit à admettre, en conservant un modèle d'ion solvaté par quatre molécules de THF, que la disposition de ces molécules correspond à un tétraèdre légèrement écrasé entre les plans graphitiques.

c. Phase φ_3. — La phase φ_3(Li) présente un écartement e_i de 13,85 Å qui peut être expliqué de façon satisfaisante en admettant un modèle d'ion solvaté dans lequel suivant une direction perpendiculaire aux plans graphitiques sont alignés un ion Li^+ et deux molécules de THF (les plans des cycles de molécules de THF sont alors eux-mêmes perpendiculaires aux plans graphitiques); une telle configuration pourrait provenir de la solvatation de l'ion Li^+ par six molécules de THF en disposition octaédrique.

L'arrangement de ces ions solvatés dans un plan parallèle aux plans graphitiques ne peut être déterminé à partir des données des rayons X, car nos clichés ne comportent pas de raies *hkl* correspondant à *h* et *k* différents de zéro autres que celles du graphite.

3. Évolution structurale. — L'évolution structurale observée au cours du chauffage progressif des produits d'insertion appelle les remarques suivantes.

Dans les cas des composés d'insertion du lithium et du sodium, les phases φ_2 ou φ_3 évoluant vers la phase φ_1, il ne se produit pas de changement de stade.

Par contre, dans le cas du potassium, on passe de la phase φ_1(K) qui est du premier stade à la phase φ_0(K) qui ne contient plus de THF et dont la structure est celle du composé KC_{24}, qui est du deuxième stade. L'évolution de ces composés du potassium implique donc un changement de stade.

En conclusion, l'écartement des plans graphitiques dans ces composés ternaires est déterminé par les dimensions des ions de métaux alcalins solvatés par des molécules; les différentes phases observées résultent des différences de taux de solvatation. Un tel phénomène qui n'avait pas été signalé jusqu'à présent devrait pouvoir être généralisé par l'utilisation d'autres solvants organiques polaires et ainsi permettre de préparer des séries nouvelles de composés d'insertion; en même temps, des renseignements seraient obtenus sur les structures des ions solvatés.

Les résultats expérimentaux qui ont servi à l'élaboration des structures qui viennent d'être proposées feront l'objet d'un Mémoire ultérieur détaillé.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2084.

(*Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie, E.N.S.E.E.G.,*
39-41, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la réaction du fer pyrophorique sur l'eau en l'absence d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jorge Alberto Bonilla Melendez**, **Jean-Fabien Meroc** et **Pierre Dugleux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette réaction s'effectue d'abord par progression d'un front réactionnel se déplaçant vers le centre du grain à vitesse linéaire k constante (E = 12 kcal/mole), elle est ensuite gouvernée par la diffusion de l'eau à travers la couche d'oxyde formé. Le calcul de k permet une estimation précise de la réactivité du fer, nous l'utilisons pour caractériser différents fers pyrophoriques, en particulier celui qui provient de la réduction sur cathode de l'oxyde magnétique.

L'action sur l'eau, en l'absence d'oxygène, constitue un test sensible de la réactivité du fer finement divisé, nous l'avons déjà utilisé pour caractériser le métal provenant de la réduction de l'oxyde ferrique α à basse température et sous faible pression d'hydrogène (1). L'étude de cette réaction a été reprise dans le but d'en préciser la cinétique et de mieux déterminer la réactivité du fer pyrophorique provenant de la réduction électrolytique à la température ambiante de l'oxyde magnétique convenablement traité [(2), (3)].

La pression P d'hydrogène dégagé à volume constant est enregistrée, en fonction du temps t, au cours d'expériences effectuées à température θ rigoureusement constante. Bien que plus précis, l'appareil est conçu de la même façon que le précédent (4).

Plusieurs modèles cinétiques ont été envisagés pour rendre compte des résultats. La meilleure interprétation de la courbe $P = f(t)$ découle du schéma que nous avons récemment proposé (5); il fait intervenir la succession de deux processus réactionnels. L'attaque du grain, supposé sphérique, s'effectue d'abord par progression d'un front réactionnel, homothétique de la surface initiale et se déplaçant vers le centre à une vitesse linéaire k constante. Ensuite, lorsque l'oxyde formé atteint une épaisseur suffisante, c'est la diffusion de l'eau qui détermine la vitesse de réaction. Nous avons établi les équations qui représentent ces deux modes d'avancement, ce sont respectivement

$$(P_F - P)^{\frac{1}{3}} = P_F^{\frac{1}{3}} - \frac{k}{K_2}t \qquad \text{et} \qquad P + \alpha(P_F - P)^{\frac{2}{3}} = \alpha P_F^{\frac{2}{3}} - Kt.$$

Les constantes K, K_2, α, P_F dépendent des données initiales, en particulier du rayon équivalent moyen r_m des grains au cours de leur attaque; de plus K est liée au coefficient de diffusion D de l'eau dans l'oxyde. Comme nous l'avons montré, une bonne détermination de P_F [pression finale corrigée (5)] et de α nécessitent deux séries d'approximations successives; ce calcul a été effectué à l'aide d'un ordinateur « I. B. M. 360-30 ».

Dans tous les cas étudiés, les points expérimentaux s'alignent bien sur les portions de chacune des droites représentant $(P_F\text{-}P)^{1/3}$ et $P + \alpha(P_F\text{-}P)^{2/3}$ en fonction du temps et correspondant aux processus qui se succèdent; on peut ainsi connaître à l'intérieur de quel domaine de l'avancement f de la réaction ces mécanismes sont valables. Le premier processus gouverne l'évolution réactionnelle jusqu'à $f = 0{,}25$; le second, diffusionnel, lui succède jusqu'à $f = 0{,}8$. Au-delà, les points expérimentaux s'alignent sur une droite différente de la seconde, mais les constantes auxquelles elle correspond restent les mêmes à l'exception du coefficient de diffusion D'; on remarque que $D/D' \# 1{,}5$.

Parmi les constantes ainsi obtenues, k permet une estimation de la réactivité du fer précise et indépendante de tout processus faisant intervenir un phénomène secondaire tel que la diffusion. Le tableau I rassemble les résultats obtenus à $\theta = 100^\circ C$ à partir de fer provenant de la réduction sur cathode de magnétites préalablement soumises à un traitement thermique [(2), (3)] que nous désignons par (T) ou (M) suivant qu'il est effectué à 600°C sous vide ou à 450°C en présence d'une faible quantité d'hydrogène. T_S et M_S symbolisent des traitements identiques avant lesquels une petite quantité ($\sim$ 0,5 %) de FeS est ajoutée à Fe_3O_4.

TABLEAU I.

Traitement Fe_3O_4.	Souche fer.	α [(mmHg)$^{1/3}$].	r_m (mm).	$10^3 k$ (cm/h).	$10^4 D$ (mole/h.cm).
M	4-E 1	8,0	0,41	7,98	33
M	4-E 2	8,6	0,44	7,12	10
M	4-E 3	8,4	0,43	7,16	7
M	5-A 1	8,4	0,44	7,64	3,8
T_S	6-B	9,3	0,49	1,21	1,9
T_S	6-C	9,0	0,48	1,66	2,5
T_S	5-E	9,5	0,50	1,40	3,0

Pour des échantillons d'origine identique la constante k est bien définie, par contre les valeurs de D sont dispersées dans un intervalle important. Ce fait est dû aux influences secondaires qui rendent peu reproductibles les propriétés de la couche d'oxyde [$Fe(OH)_2$ et Fe_3O_4] : changements dans la configuration initiale des grains, dégagement de l'hydrogène, délitation partielle du produit formé, etc. L'examen du tableau I montre également que, des deux traitements M et T_S, c'est le second qui conduit à la poudre la moins réactive. Ce fait n'est pas seulement dû à la différence des températures mises en jeu mais également à la présence d'une plus grande quantité d'impuretés sulfurées destinées à faciliter la réduction électrolytique de Fe_3O_4; leur concentration doit être minimale puisqu'elles provoquent ensuite un abaissement de la réactivité du fer obtenu. Cette influence peut être attribuée à la transformation d'une partie des atomes d'hydrogène en radicaux SH plus stables (7).

Pour une même souche (réduction sur cathode de Fe_3O_4 traitée suivant M) la détermination des valeurs de k correspondant à des températures différentes permet de calculer l'énergie d'activation E = 12 kcal/mole. En ce qui concerne D (respectivement égal à 13.10^{-4}, 4.10^{-4} et 2.10^{-4} mole/h.cm pour θ = 100, 58 et 36°C) il n'est pas possible de déduire d'indications autres que son sens de variation. Dans le cas de fer provenant de la réduction de Fe_3O_4 traité suivant T_S ou M_S la plus grande dispersion des résultats ne permet pas de déterminer E; sa valeur semble diminuer ainsi que celle du facteur préexponentiel.

Au cours de la manipulation d'un métal pyrophorique une légère oxydation est possible, c'est pourquoi nous en avons systématiquement étudié l'effet. Le tableau II (θ = 100°C) montre que l'activité du fer est toujours abaissée ainsi que D (les unités sont les mêmes qu'au tableau I) et ceci d'autant plus que l'action de l'oxygène est brutale.

TABLEAU II.

Forme d'oxydation.	Souche fer.	$10^3 k$.	10^4D.	α.	r_m.
Passivation très lente	9-B 4	4,41	13	9,5	0,50
Lavage eau aérée	8-A 1	3,59	2,0	7,7	0,41
» »	8-A 2	2,77	3,2	8,4	0,44
Légère oxydation par O_2	8-F	2,44	1,0	8,1	0,42
Action de l'eau : 15 h à 20°	4-U	2,11	4,6	10,0	0,53
Légère oxydation par l'air	5-E	1,40	3,0	9,5	0,50

Une autre modification du milieu réactionnel, l'adjonction préalable de certains ions à l'eau réagissant avec le fer, entraîne également des variations de k et D. La présence de SH^- et OH^- exerce une influence inhibitrice, NH_4^+ a un effet opposé. Ainsi, pour un fer de même origine mis en présence de solutions 0,1 M de NH_4SH, NaOH et NH_4Cl portées à θ = 100°C on détermine des valeurs de $10^3 k$ respectivement égales à 3,2, 4,2 et 10,4 cm/h. Dans ce dernier cas il est possible que l'hydroxyde ferreux, composé intermédiaire, soit en partie dissous par le chlorure d'ammonium; D est alors égal à $18,2.10^{-4}$ mole/h.cm.

TABLEAU III.

	Réduction.	$10^3 k$.	10^4D.	α.	r_m.
Thermique.	H_2 basse pression, 300°C	11,40	55	13,0	0,67
	H_2 » » 400°C	4,77	23	11,4	0,59
	H_2 pression normale, 300°C	4,30	36	21,3	1,09
	H_2 » » 400°C	1,19	13,5	13,9	0,72
Cathode.	Fe_3O_4 traité (M), NaOH 1 %	4,28	13,4	9,8	0,50
	Fe_3O_4 non traité, NaOH 20 %	2,70	6,0	6,4	0,33

Dans le but de comparer entre elles les propriétés d'échantillons d'origines différentes, nous avons aussi déterminé (θ = 80°C) les constantes

k, D et r_m caractérisant le fer préparé par réduction sous hydrogène de Fe_2O_3 α et celui, non pyrophorique, qu'on obtient en réduisant sur cathode une magnétite non dopée [(3), (6)], l'électrolyte étant alors une solution concentrée de soude. Le tableau III, en accord avec la classification déjà établie [(1), (4)], montre que le fer préparé par réduction électrolytique dans la soude diluée d'une magnétite traitée est voisin, quant à sa réactivité, du fer préparé à 300°C par réduction de Fe_2O_3 sous hydrogène à la pression normale.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) P. Dugleux et J. Hui, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1898.
(2) P. Dugleux et R. Gotkovsky, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2661.
(3) R. Gotkovsky, *Thèse*, Paris, 1965.
(4) J. Hui, *Thèse*, Paris, 1962.
(5) J. A. Bonilla Melendez et P. Dugleux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 738.
(6) V. P. Galushko et coll., *Zh. prikl. Khim.*, 34, 1961, p. 1271.
(7) B. Le Boucher, *Thèse*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Chimie associé au C. N. R. S.,*
École Nationale Supérieure des Mines,
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du comportement résistant des pellicules d'oxyde* $MnO_2\gamma$, *obtenus par oxydation anodique à* 25°, *en milieu sulfurique, sur microélectrode de platine.* Note (*) de M. **Jean Reynaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que suivant la valeur de la densité du courant nécessaire au dépôt d'une pellicule d'oxyde de manganèse sur une électrode de platine, la couche d'oxyde formé peut être plus ou moins résistante.

Nous avons montré dans une étude préliminaire [1] qu'il était possible de former sur une microélectrode de platine des bioxydes du type $MnO_2\gamma$ dont nous avons précisé les conditions expérimentales d'obtention.

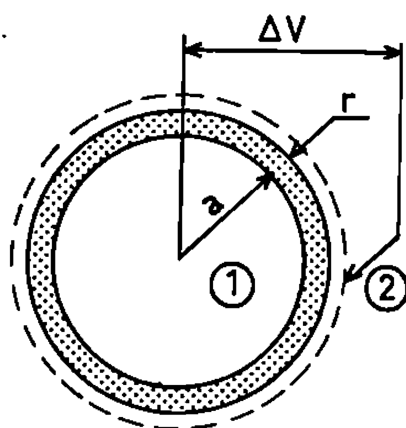


Fig. 1.

Du point de vue de la cinétique électrochimique à l'électrode, on peut se demander quels peuvent être les effets produits par l'apparition d'une microcouche d'oxyde et, notamment, si l'on peut considérer cette microcouche comme une simple modification de la nature de l'électrode, ou s'il faut au contraire, l'envisager comme une pellicule semi-conductrice susceptible d'entraîner des modifications cinétiques importantes aux interfaces. Dans cette dernière hypothèse, si l'on représente par a le rayon de la sphère de platine et par Γ l'épaisseur moyenne de la couche formée (de l'ordre de 0,15 à 0,20 μ) (*fig.* 1), (1) représentant l'électrode métallique de platine; (2) l'armature externe de la double couche; on voit que la différence de potentiel de l'électrode ΔV par rapport à la solution, mesurée ou imposée expérimentalement, est égale à la tension réactionnelle de l'électrode d'oxyde U'_h, augmentée du terme de chute ohmique RI à travers la pellicule d'oxyde, soit :

$$\Delta V = U'_h + RI$$

(R, résistance de la pellicule d'oxyde; I, intensité du courant).

Dans le cas réel où Γ est négligeable par rapport à a, ΔV peut s'écrire avec une erreur inférieure à 10^{-3} :

$$\Delta V = U'_h + BI^2 t, \quad (1)$$

où B est une constante ne dépendant que de la nature de l'oxyde formé et t le temps d'électrolyse. Ainsi, pour une valeur de I constante, ΔV doit varier linéairement, en fonction du temps, la résistance R de la pellicule d'oxyde en cours de croissance ayant la valeur BIt.

Nous avons tracé les courbes de dépôt à densités de courant constantes pour les valeurs de 143, 215, 285 et 428 $\mu A/cm^2$. La quantité d'électricité nécessaire à la formation du dépôt ne dépassait jamais 15 mCb. Les courbes (*fig.* 2) représentant la variation de ΔV en fonction du temps, au cours du dépôt, sont données sur la figure 2. On remarque que, pour des densités de courant inférieures à 428 $\mu A/cm^2$ et conformément à la

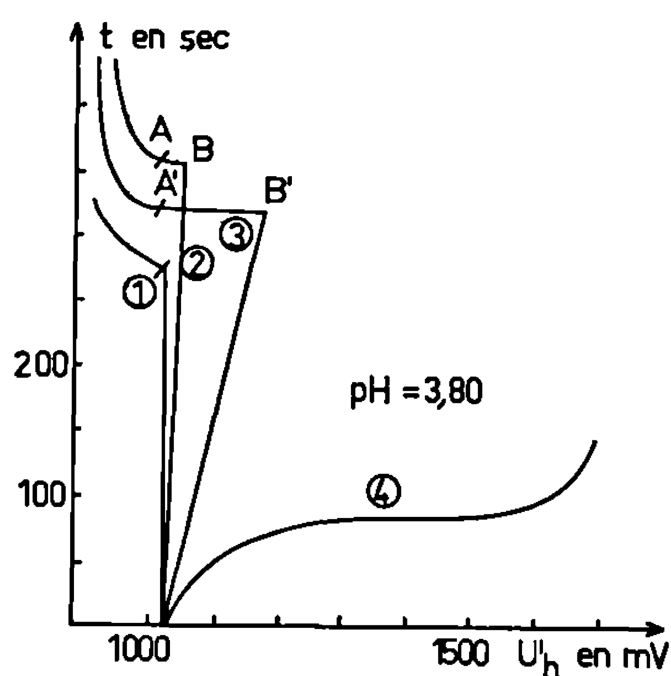


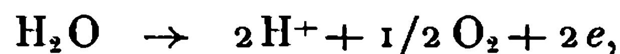
Fig. 2.

1 : 143 $\mu A/cm^2$; 2 : 215 $\mu A/cm^2$;
3 : 285 $\mu A/cm^2$; 4 : 428 $\mu A/cm^2$.

forme de l'équation (1), la variation de ΔV est une fonction linéaire du temps, alors que, pour des densités de courant supérieures à 428 $\mu A/ m^2$, la variation de ΔV n'est plus linéaire et présente la forme d'une courbe en S.

Il est facile de voir que la variation de ΔV au cours du temps pour une densité de courant i constante, est due au terme de chute ohmique RI à travers la couche d'oxyde en cours de croissance, car U'_h est constant pour i constant. D'ailleurs, si l'on interrompt brutalement le circuit d'électrolyse, la chute ohmique est mesurée par la longueur des segments de droites AB et A'B', perpendiculaires à l'axe des temps. C'est ainsi que, pour une densité de courant d'électrolyse de 143 $\mu A/cm^2$, la variation de ΔV au cours du temps est nulle, le segment de droite AB ou A'B' n'existe plus, ΔV s'identifie à U'_h, la résistance de la pellicule en cours de formation est nulle, on peut dire que, dans ce cas, l'oxyde formé est conducteur. Pour des valeurs de la densité de courant voisines de $i = 215$ $\mu A/cm^2$, la résistance de la pellicule d'oxyde est effective mais faible. Si l'on fait croître i ($i = 285$ $\mu A/cm^2$) la résistance de la pellicule d'oxyde augmente fortement. Enfin, lorsque la densité de courant est supérieure à la densité de courant limite de la réaction électrochimique, ΔV augmente jusqu'à

atteindre une valeur de la tension, pour laquelle une deuxième réaction électrochimique pourra prendre naissance et contribuer ainsi à maintenir le régime de densité de courant constant. Dans notre cas, ΔV devra évoluer jusqu'à atteindre une valeur de la tension pour laquelle la réaction d'oxydation de l'eau soit possible :



$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2\,O_2 + 2e,$$

soit une tension d'électrode de l'ordre de : $U'_h = 1,23 - 0,06\ pH + 0,600$ (0,600 correspondant à la surtension oxygène sur électrode de platine poli), soit encore : U'_h peu différent de 1800 mV. C'est bien ce qu'on observe expérimentalement.

On peut donc conclure que pour des valeurs de la densité de courant comprises entre 143 et 285 μA/cm², la valeur de la résistance électrique de la pellicule d'oxyde formé est effective, l'électrode fonctionne comme une électrode d'oxyde semi-conducteur; par contre, pour des valeurs de la densité de courant inférieures à 143 μA/cm², la résistance électrique s'annule entraînant uniquement une modification de la nature de l'électrode.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) J. Reynaud et J. P. Brenet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Institut de Chimie, 1, rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse spectrographique de la lumière émise à l'anode pendant l'effet d'anode au cours de l'électrolyse du chlorure de lithium ou de l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondus.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault**, **Jean-Claude Valognes** et Mlle **Laurence David**, présentée par M. Alfred Kastler.

La lumière émise sur une anode en graphite au cours de l'électrolyse de LiCl ou de l'eutectique LiCl-K Cl fondus présente un spectre de raies qui sont celles des atomes neutres Li et K mais élargies, déplacées, avec de plus, apparition de raies interdites. Cette perturbation des spectres est assez bien expliquée si on l'identifie à un effet Stark. On trouve alors une valeur du champ électrique perturbateur de l'ordre de 180 à 340 kV/cm.

Une étude de la lumière émise à l'anode pendant l'effet d'anode dans l'eutectique chlorure de potassium-chlorure de manganèse divalent avait déjà montré que cette lumière est formée des spectres perturbés des atomes neutres de manganèse et de potassium ([1]). Afin d'obtenir des spectres plus simples nous avons étudié le même phénomène dans le chlorure de lithium et dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium.

1. Les sels sont chauffés jusqu'à fusion dans des béchers en verre pyrex de 4 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, à l'aide d'un four à résistance de Kanthal. Ce dernier est muni d'une ouverture latérale permettant de voir l'anode dans le sel fondu. La cathode est une tige de fer de 5 mm de diamètre, l'anode une tige de graphite de 2 mm de diamètre. La tension entre électrodes est fournie par une alimentation stabilisée en tension.

Pendant l'effet d'anode, on utilise, pour étudier le spectre émis à l'anode, un spectrographe à prismes modèle A 2 de la Société générale d'Optique, de résolution 5 000 dans le domaine étudié. Le spectre obtenu est photographié sur plaque 9×12 cm et comparé au spectre du fer à l'aide d'un microdensitomètre enregistreur Joyce-Lœbl de grandissement maximal 50. Les temps de pose nécessaires pour obtenir des clichés convenables varient suivant la tension appliquée entre les électrodes : l'ordre de grandeur est de 30 mn pour une tension de 60 V et une densité anodique de courant de 5 A/cm^2, alors que 10 s suffisent pour une tension de 80 V et une densité anodique de courant de 10 A/cm^2.

2. L'étude a été réalisée avec le chlorure de lithium seul et avec un mélange eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium, pour différentes valeurs de la tension. Dans tous les cas, les spectres obtenus sont celui du lithium, ou ceux du lithium et du potassium, celui du potassium n'apparaissant qu'à partir d'une tension appliquée entre électrodes de 80 V. Les raies obtenues sont déplacées, élargies par rapport à celles des spectres non perturbés et il y a apparition de raies interdites par les règles de sélection, toutes ces raies correspondant à celles des atomes métalliques neutres des chlorures utilisés. Cette perturbation des spectres

TABLEAU I.

Raies non perturbées.	Y (cm^{-1}).	$\mathcal{E}$ (kV/cm).
4 132,3 Å ($5d \rightarrow 2p$).......	—45,6	180 ($m_l = 0$)
4 273,3 Å ($5s \rightarrow 2p$).......	—80	301 ($m_l = 0$)
4 602,9 Å ($4d \rightarrow 2p$).......	—40	180
4 972 Å ($4s \rightarrow 2p$).......	—12,54	285 ($m_l = 0$)
6 103,6 Å ($3d \rightarrow 2p$).......	4,3	206 ($m_l = 2$)
6 240,1 Å ($3p \rightarrow 2p$).......	—10,5	300
4 601,4 Å ($4f \rightarrow 2p$).......	25,3	120
4 635,7 Å ($4p \rightarrow 2p$).......	— 8,2	120
4 130,5 Å ($5f \rightarrow 2p$).......	91,5	345 ($m_l = 0$)

s'explique assez bien en l'attribuant à un effet Stark. De plus, pour des compositions de bain intermédiaires entre LiCl et l'eutectique LiCl-KCl, la perturbation semble indépendante de la concentration en LiCl du bain étudié.

3. Pour le lithium, et dans l'hypothèse d'un effet Stark, les éléments de matrice perturbateurs sont de la forme

$$(nlm_l \,|\, V(r) \,|\, nl-1\, m_l) = F^{(1)}_{nl\,l-1}\, e a_0 \mathcal{E} \sqrt{\frac{l^2 - m_l^2}{4l^2 - 1}}$$

(a_0, rayon de la première orbite de Bohr ; $\mathcal{E}$, champ électrique perturbateur). Les intégrales radiales $F^{(1)}_{nl\,l-1} = \int R_{nl}\, r\, R_{nl-1}\, d\tau$ sont obtenues à partir des tables de Bates et Damgaard [2].

Les équations de perturbation obtenues à partir de ces éléments sont :

$$DE - a\mathcal{E}^2 = 0 \qquad (\text{pour } 3d,\ 3p,\ m_l = 1;\ 4f,\ 4d,\ 5f,\ 5d,\ m_l = 2),$$

$$\left(\frac{b}{C} + \frac{c}{E}\right)\mathcal{E}^2 = D \qquad (\text{pour } 3d,\ 3p,\ m_l = 0;\ 4f,\ 4d,\ 4p,\ 5f,\ 5d,\ 5p,\ m_l = 1),$$

$$\frac{d}{BCDE}\mathcal{E}^4 - \left(\frac{e}{DE} + \frac{f}{CD} + \frac{g}{BC}\right)\mathcal{E}^2 + 1 = 0 \qquad (\text{pour } n = 4,\ 5,\ m_l = 0).$$

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*
$n = 3$...	0,03681	0,0621	0,0490 8	—	—	—	—
$n = 4$...	0,06595	0,10552	0,160028	0,0267	0,11871	0,21336	0,22538
$n = 5$...	0,23657	0,37851	0,432476	0,27504	0,42582	0,57663	0,64591

Les coefficients B, C, D, E ont la forme $A - Y + X$ (A, niveau d'énergie en cm^{-1} rapporté au niveau dont on considère la perturbation, Y, décalage en cm^{-1} de la raie considérée, X, décalage du niveau $2p$, pratiquement négligeable).

Les décalages obtenus à partir de l'eutectique LiCl-KCl, pour une tension entre électrodes de 80 V et une densité anodique de courant de 10 A/cm^2 et les valeurs calculées du champ perturbateur $\mathcal{E}$ (les calculs sont effectués sur « I.B.M. 1620 ») sont donnés dans le tableau I.

A part deux d'entre elles, les valeurs obtenues se situent entre 180 et 340 kV/cm.

4. A partir des décalages des raies de résonance 4 044,1 et 4 047,2 Å du potassium sur le même cliché, on retrouve une valeur de $\mathcal{E}$ comprise entre ces limites. Les éléments de matrice perturbateurs sont :

$$(nslJM \mid V(r) \mid n'sl - 1\, J - 1\, M) = F^{(1)}_{nln'l-1}\, ea_0 \mathcal{E} \frac{M}{2J(J+1)},$$

$$(nslJM \mid V(r) \mid n'sl - 1\, J - 1\, M) = F^{(1)}_{nln'l-1}\, ea_0 \mathcal{E} \frac{\sqrt{J^2 - M^2}}{2J}.$$

Les équations de perturbation déduites en tenant compte de tous les termes importants de $5\,^2S_{1/2}$ à $8\,^2S_{1/2}$, les décalages observés étant de $(-1{,}834 - X)\,cm^{-1}$ pour $^2P^0_{3/2} M = 3/2$, $(-9{,}17 - X)\,cm^{-1}$ pour $^2P^0_{3/2} M = 1/2$, $(-7{,}328 - X)\,cm^{-1}$ pour $^2P^0_{1/2} M = 1/2$, $-X$ étant le décalage de $4\,^2S_{1/2}$, permettent de déterminer le couple $(X, \mathcal{E})$ convenable : la valeur de X est extrapolée à partir de la courbe $X = f(\mathcal{E})$ tracée d'après les mesures de Grotrian et Ramsauer (3). Pour $X = 0{,}28\,cm^{-1}$, $\mathcal{E} = 290$ kV/cm; on aurait pu négliger X, comme dans le cas du lithium, puisqu'en le négligeant on trouve $\mathcal{E} = 278$ kV/cm.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) P. Mergault et J.-C. Valognes, Communication à la 16e Réunion du C.I.T.C.E., Budapest, 1966.

(2) D. R. Bates et A. Damgaard, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, série A, 242, 1949, p. 101.

(3) W. Grotrian et G. Ramsauer, *Phys. Z.*, 28, 1927, p. 846.

(*Laboratoire de Physique générale*, Tour 12,
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène en milieu acide à une électrode de phtalocyanine de cuivre.* Note (*) de
MM. Maurice Bonnemay, Claude Lamy et Michel Savy, présentée par M. Georges Champetier.

Une électrode de phtalocyanine de cuivre prend le potentiel réversible de l'hydrogène en milieu phosphorique. L'oxydation de l'hydrogène est activée par polarisation anodique préalable et l'on montre, par résonance électronique, que les électrons échangés proviennent de la bande de conduction ou des pièges superficiels.

Les chélates, à champ complexant élevé, peuvent être utilisés comme catalyseurs de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène en milieu acide, sans nécessairement obtenir le potentiel réversible ([1]). Leur activité semble liée aux variations de coordinance de l'ion métallique au cours de l'adsorption et aux propriétés semi-conductrices caractéristiques ([2]). D'après des travaux récents sur l'anthracène, ces dernières peuvent être modifiées par injection de porteurs, à partir du métal support et de la solution ([3]). Pour la phtalocyanine de cuivre, en l'absence d'électrolyte, la densité de pièges superficiels varie sous l'action simultanée d'un champ électrique et de l'adsorption d'oxygène ([4]). Aucune étude fondamentale de l'activité électrochimique des phtalocyanines n'a été effectuée jusqu'à présent.

Le but de la présente Note est d'examiner le comportement, en présence d'hydrogène, d'une électrode de phtalocyanine de cuivre, activée ou non, et de déterminer par résonance électronique le rôle des électrons *d*.

La phtalocyanine utilisée a été déposée (par sublimation sous vide) sur des plaquettes d'or ($10 \times 5 \times 0{,}2$ mm) convenablement préparées. Les mesures électrochimiques ont consisté en la détermination des courbes tension/courant ainsi que dans l'étude de la capacité différentielle de l'interface en milieu phosphorique. Le relevé des courbes de polarisation a été effectué dans une cellule spéciale, adaptée au spectromètre de résonance électronique ([5]).

Une électrode de phtalocyanine de cuivre non activée prend lentement (*fig.* 1 *a*) le potentiel d'équilibre du système H_2/H^+ ($E_h = -745$ mV par rapport à une électrode au sulfate mercureux) dans H_3PO_4 0,2 M.

Les courbes d'oxydation de l'hydrogène en régime stationnaire (tracées potentiostatiquement) (*fig.* 2 *a*) montrent une activité catalytique très faible avec un courant limite caractéristique. Une polarisation de l'électrode jusqu'au dégagement de l'oxygène ($E_{ω} = +600$ mV) accroît nota-

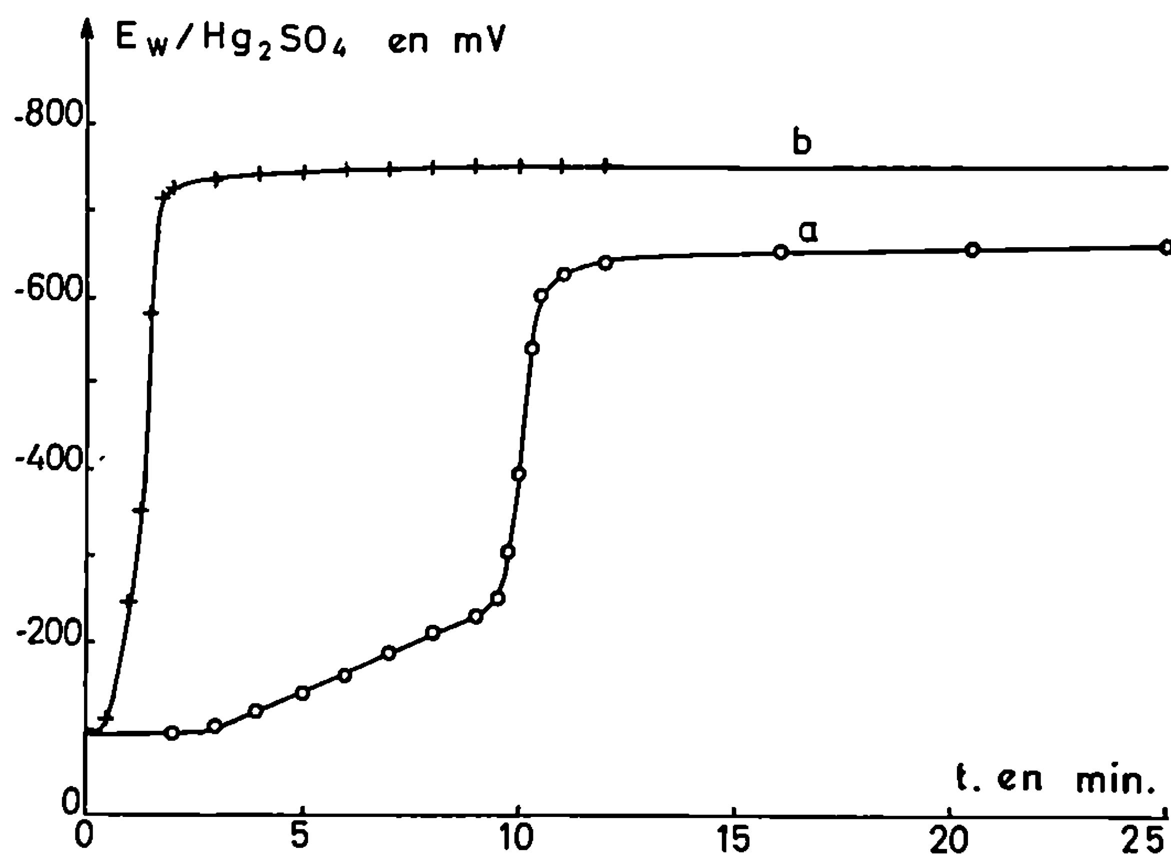


Fig. 1. — Variation en fonction du temps, après l'introduction d'hydrogène, du potentiel :
(*a*) d'une électrode non activée;
(*b*) d'une électrode activée.

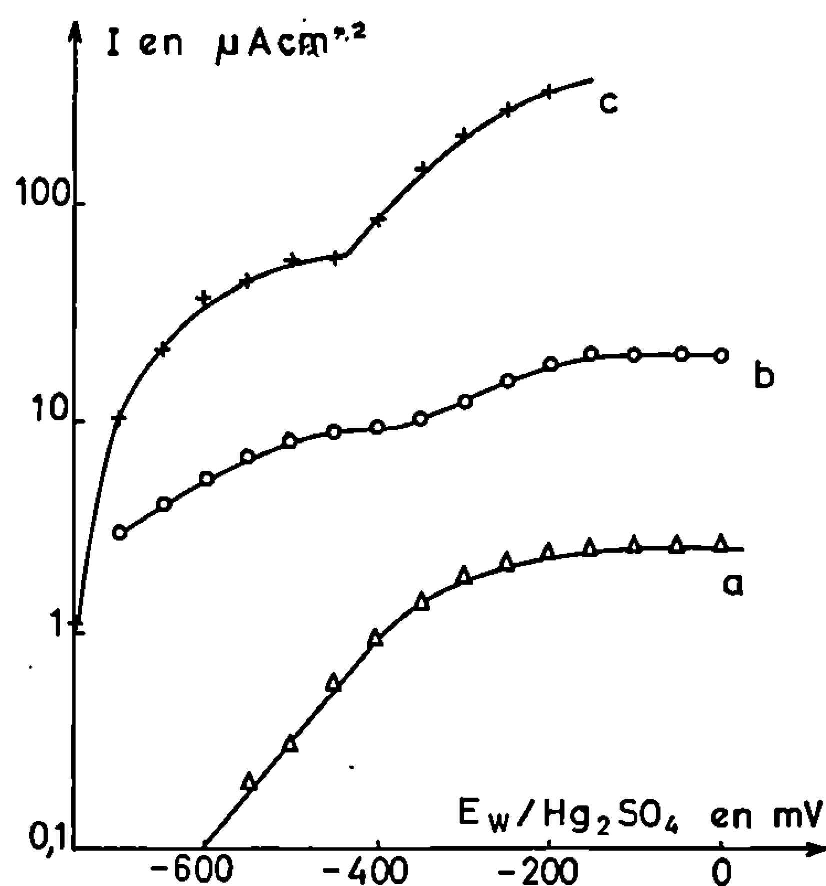


Fig. 2. — Courbe intensité-potentiel en présence d'hydrogène :
(*a*) pour une électrode non activée;
(*b*) pour une électrode activée;
(*c*) pour une électrode avec le maximum d'activation.

blement, et dans un rapport voisin, la vitesse d'adsorption de l'hydrogène (*fig.* 1 *b*) et les courants débités (*fig.* 2 *b*). L'activation augmente avec le temps d'application du potentiel anodique (*fig.* 2 *c*), mais décroît avec la durée de fonctionnement de l'électrode. Elle peut être régénérée par une nouvelle polarisation anodique.

La phtalocyanine de cuivre présente un spectre R. P. E. (*fig.* 3 *a*) caractéristique (dû à la configuration 3 d^9 des ions Cu^{++}). Ce spectre est légèrement modifié par introduction de l'électrolyte (*fig.* 3 *b*). Mais il reste inchangé au cours de l'adsorption d'un gaz électroactif (H_2 et O_2)

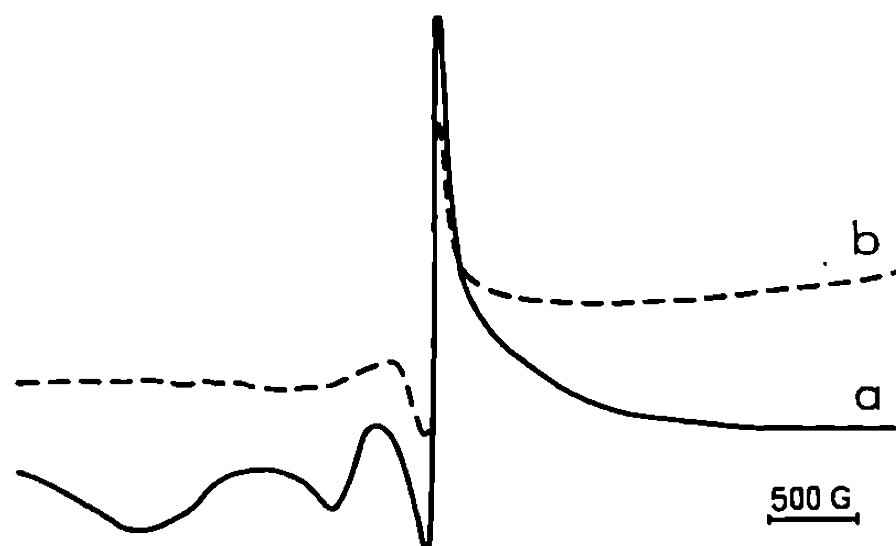


Fig. 3. — Spectre R. P. E. :

(*a*) de l'électrode sous atmosphère d'azote;
(*b*) de l'électrode en présence d'électrolyte.

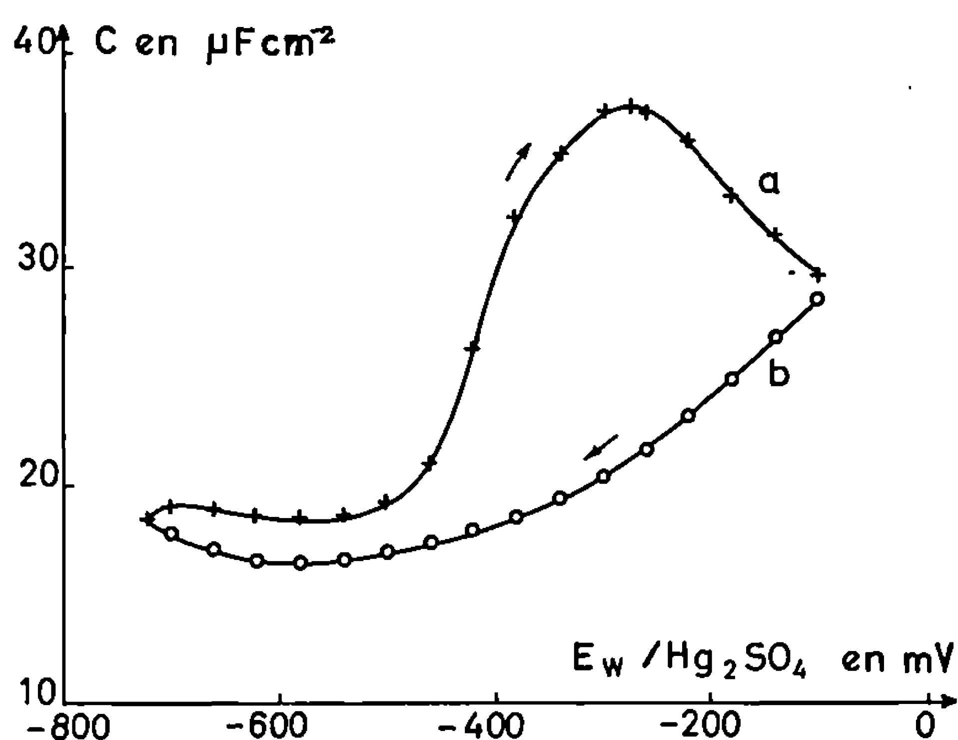


Fig. 4. — Courbe capacité-potentiel :

(*a*) au cours de l'adsorption d'hydrogène;
(*b*) au cours de la désorption sous azote.

et au cours d'une polarisation cathodique ou anodique (de — 950 à + 500 mV).

Des mesures complémentaires de capacité de double couche C_D ont été réalisées (*fig.* 4 *a* et 4 *b*) avec un impédancemètre « HP 4800 », pour déterminer la variation de charge Δq_{ads} associée à l'adsorption de l'hydrogène et pour la comparer à la sensibilité maximale du spectromètre R. P. E. utilisé (« Varian » modèle E 3).

Dans le cas des échantillons activés, l'accroissement de la vitesse d'adsorption et des courants débités d'une part, et l'absence de courant limite d'autre part, montrent que le traitement anodique agit à la fois sur l'étape de chimisorption dissociative de H_2 et sur l'étape de transfert.

La variation de charge de l'électrode $\Delta q_{ads} = \int_{-0,1}^{-0,72} C_D dE$ soit 16,9 μC, ce qui correspond à $1,1.10^{14}$ électrons/cm², devrait être mise en évidence par R. P. E., si elle affecte l'intensité de la raie de résonance des ions Cu^{2+} (qui correspond à 7.10^{14} centres paramagnétiques pour une largeur de raie $\Delta H = 80$ Gs). En fait, les résultats obtenus suggèrent que l'échange électronique a lieu avec la bande de conduction ou avec les pièges associés (autres que Cu^{2+}).

De plus la variation de charge $\Delta q_{dés}$, associée à la désorption d'hydrogène est inférieure à Δq_{ads}, la différence $\Delta q_{ads} - \Delta q_{dés}$ étant d'autant plus grande que le temps de maintien sous hydrogène est plus long. Ce résultat montre une destruction des dipôles superficiels par recombinaison des ions H^+ avec les pièges ayant capté les électrons libérés, ce qui semble être confirmé par un léger déplacement positif du potentiel de l'électrode. L'activation électrochimique, par évolution d'oxygène, pourrait alors être due à la formation de pièges (par exemple O_2^-) à la fois accepteur d'électrons et de protons. Une telle hypothèse pourra éventuellement être vérifiée quantitativement par des mesures d'impédance opérationnelle.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) MONSANTO, Rapport n° M. R. B. 402.051, 1965.
(2) M. SAVY, *Thèse*, Paris, 1967.
(3) F. LOHMANN et W. MEHL, *Ber. Bunseng*, 71, n° 5, 1967, p. 493.
(4) M. SCHOTT et P. DEVAUX, Communication en cours (*Phys. Status Solidi*).
(5) M. BONNEMAY et C. LAMY, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 695.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Les propriétés électrochimiques de l'ion thiocyanate et du thiocyanogène au sein de l'acétonitrile et la thiocyanation par voie électrochimique.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Gérard Pierre**, présentée par M. Louis Néel.

L'ion SCN^- s'oxyde à l'électrode de platine, dans l'acétonitrile anhydre, en thiocyanogène $(SCN)_2$. Les caractéristiques des courbes voltampérométriques permettent de conclure à la formation transitoire du radical $SCN^{\bullet}$ qui se dimérise rapidement à l'électrode. Les solutions de thiocyanogène ainsi obtenues sont stables à basse température et à l'obscurité. Leur réduction électrochimique et leur utilisation en tant qu'agent de thiocyanation sont décrites.

L'oxydation électrochimique de l'ion thiocyanate SCN^- en milieu *aqueux* a été étudiée par divers auteurs [(1), (2), (3)] qui s'accordent pour considérer que le bilan de la réaction peut s'écrire



$$SCN^- + 4\,H_2O - 6e \rightarrow SO_4^{--} + CNH + 7\,H^+,$$

un intermédiaire de cette réaction étant *probablement* constitué par le thiocyanogène $(SCN)_2$ qui résulterait de la dimérisation du radical $SCN^{\bullet}$ issu de l'oxydation monoélectronique



$$SCN^- - e \rightarrow SCN^{\bullet}.$$

Kerstein et Hoffmann ont pu effectivement préparer du thiocyanogène en électrolysant entre électrodes de platine et d'argent une solution méthanolique de thiocyanate de potassium (4).

On connaît, par ailleurs, un certain nombre d'exemples de thiocyanation de composés aromatiques [(5), (6)] comportant l'électrolyse d'un thiocyanate alcalin en milieu *hydroorganique*. Bien que cela n'ait pas été démontré, on peut supposer que l'agent thiocyanant est, là encore, le radical $SCN^{\bullet}$ ou plus vraisemblablement le dimère $(SCN)_2$ (7).

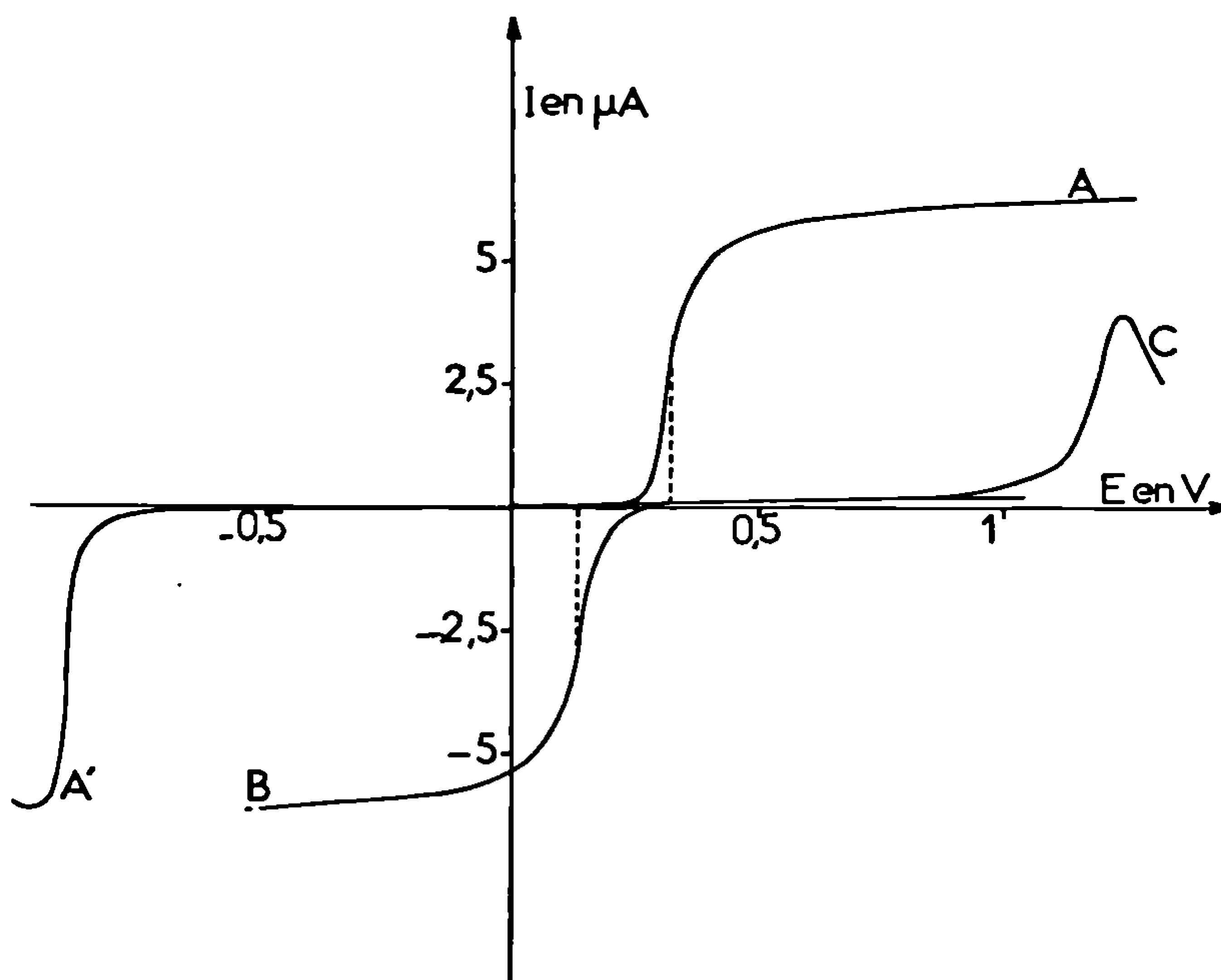
Il nous a donc semblé intéressant de reprendre l'étude de l'oxydation électrochimique de l'ion SCN^- en milieu *anhydre* et de la compléter par celle des propriétés électrochimiques du thiocyanogène qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été décrites.

Dans l'acétonitrile 10^{-1}M en perchlorate de lithium, les thiocyanates de lithium ou d'ammonium 2.10^{-3}M présentent à l'électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique d'oxydation ne possédant qu'une seule vague (*fig.*, courbe A). Celle-ci a les caractéristiques d'une vague de diffusion (8). Par comparaison avec la courbe voltampérométrique de l'ion I^- (9), on peut estimer que cette vague correspond à l'échange d'un seul électron. Elle ne présente pas les caractéristiques des réactions électrochimiques rapides (8). Son potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ (qui ne possède évidemment pas de signification thermodynamique simple)

est relativement peu reproductible. Il est égal à 0,320 ± 0,020 V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/Ag^+, 10^{-2}M [10].

La courbe représentant la variation du potentiel d'électrode en fonction de $\log [i/(i_{lim} - i)^2]$ est une droite, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une dimérisation rapide du produit primaire d'oxydation $SCN^{\cdot}$ [11].

Les résultats obtenus au cours de l'oxydation de la solution d'un thiocyanate 2.10^{-3}M à l'aide d'une électrode de platine de grande surface



Courbes voltampérométriques sur électrode tournante à disque de platine poli (CH_3CN, $LiClO_4$ 10^{-1} M).

Courbe A : Oxydation de l'ion SCN^- du thiocyanate d'ammonium, 2.10^{-3} M.
» A' : Réduction de l'ion NH_4^+ du thiocyanate d'ammonium, 2.10^{-3} M.
» B : Réduction de $(SCN)_2$, environ 10^{-3} M.
» C : Oxydation du phénol.

maintenue au potentiel de 0,600 V dépendent essentiellement des conditions opératoires. Si l'opération est effectuée à la température ordinaire et à la lumière du jour, on note l'apparition d'un précipité qu'on peut identifier au polymère $(SCN)_n$, connu pour être un produit de décomposition du thiocyanogène [12]. En revanche, si l'opération est menée à — 10°C et à l'obscurité, la solution reste limpide et l'on peut y caractériser l'espèce $(SCN)_2$ grâce à ses spectres d'absorption dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet [[13], [14]]. Dans les deux cas, l'électrolyse de solutions de thiocyanates plus concentrées (par exemple 5.10^{-2}M) s'accompagne d'une diminution anormalement rapide du courant qui est vraisemblablement

liée au dépôt d'une couche isolante du polymère $(SCN)_n$ qu'on observe sur l'électrode [15].

Après consommation d'un électron par ion thiocyanate (coulométrie), la courbe voltampérométrique présente, en réduction, une vague (*fig.* courbe B) ayant les caractères d'une vague de diffusion ($E_{1/2} = 0,140 \pm 0,020$ V par rapport à Ag/Ag^+, 10^{-2} M) qui doit être attribuée à $(SCN)_2$. Une solution de thiocyanogène préparée par voie chimique [5] possède, en effet, la même courbe caractéristique.

Les positions respectives des potentiels de demi-vague des espèces SCN^- et $(SCN)_2$ montrent que ces dernières ne constituent pas un système oxydoréducteur rapide. On peut toutefois réduire quantitativement le thiocyanogène en ion thiocyanate : si l'opération est effectuée assez rapidement après la première phase d'oxydation des ions SCN^-, on note de nouveau une coulométrie correspondant sensiblement à un électron par ion SCN^- primitivement présent. En revanche, après 48 h de repos, une solution contenant initialement une concentration 10^{-3} M de thiocyanogène et à laquelle on a jouté une concentration d'eau voisine de 5.10^{-1} M ne présente plus la vague de réduction propre à l'espèce $(SCN)_2$. On caractérise alors dans la solution les protons et les ions SO_4^{--} et CN^- dont la formation avait déjà été mise en évidence au cours des oxydations de thiocyanates en milieu aqueux.

L'oxydation d'un thiocyanate sur platine au sein de l'acétonitrile et en présence d'un substrat organique suffisamment réactif peut constituer une méthode de thiocyanation efficace possédant de bons rendements. Nous l'avons vérifié à propos du phénol qui, du fait de son potentiel de demi-vague (environ 1,25 V) (*fig.*, courbe C), peut être préservé lors de l'oxydation de l'ion SCN^- à 0,600 V. En opérant à — 10°C avec une solution 0,1 M en thiocyanate de lithium et 0,1 M en phénol (électrolyte indifférent $LiClO_4$, 10^{-1}M) et en limitant la densité du courant à 2,5 mA/cm², on isole avec un rendement de 70 % par rapport au phénol le *p*-thiocyanophénol C_7H_5NOS (F 61°C) [16] qui a été identifié par son analyse centésimale et par ses spectres d'absorption infrarouge ainsi que de résonance magnétique nucléaire.

L'étude plus détaillée d'autres réactions de thiocyanation est en cours.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) R. Gauguin, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 832 et *Anal. Chim. Acta.*, 5, 1951, p. 200.

(2) O. A. Songina et I. M. Pavlova, *Izv. Vysskikh. Uchebn. Zavedenii Khim. i Khim. Teckhnol.*, 5, 1962, p. 378.

(3) M. M. Nicholson, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 128 et les références citées par cet auteur.

(4) H. Kerstein et R. Hoffmann, *Ber.*, 57, 1924, p. 491.

(5) J. L. Wood, in *Organic Reactions*, R. Adams, éd., III, John Wiley and Sons, New-York, 1946, p. 240.

(6) A. P. Tomilov, *Russian Chem. Rev.*, trad. anglaise, 30, 1961, p. 639.

(7) L'hypothèse d'une oxydation du composé organique conduisant à une espèce cationique réagissant avec l'ion SCN^- n'est cependant pas à rejeter *a priori* dans le cas de la thiocyanation de composés très oxydables. On peut toutefois la considérer comme erronée dans le cas de la thiocyanation du phénol (*voir* plus bas).

(8) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson et Cie, Paris, 1959.

(9) A. I. POPOV et D. H. GESKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1340.

(10) J. P. BILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1960, p. 486 et V. A. PLESKOV, *J. Phys. Chem.*, U.R.S.S., 22, 1948, p. 3351.

(11) Réf. (8), p. 33.

(12) H. P. KAUFMANN, *Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges.*, 263, 1925, p. 692.

(13) C. E. VANDERZEE et A. S. QUIST, *J. inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1238.

(14) M. J. NELSON et A. D. E. PULLIN, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 604.

(15) Ce dépôt isolant a déjà été invoqué pour expliquer les anomalies que présentent les courbes voltampérométriques de l'ion SCN^- en milieu aqueux. *Voir*, par exemple, (3).

(16) E. SÖDERBÄCK, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1851.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,* B. P. n° 269, *Grenoble, Isère* et *Faculté des Sciences de Grenoble.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la migration des joints de grains de recristallisation dans des monocristaux d'étain β déformés par traction.* Note (*) de MM. **Guy Bouquet** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les orientations des grains de recristallisation se déduisent de celle du monocristal initial par les rotations du réseau qui interviennent au cours de la traction. La vitesse de migration d'un joint dépend de la désorientation entre le grain et la matrice. Les parois de la sous-structure cellulaire de solidification provoquent un ralentissement de la migration du joint et une augmentation de l'énergie d'activation correspondante.

Des monocristaux d'étain « Pass n° 1 » de pureté globale 99,97 % ont été élaborés à partir du métal fondu. Dans nos conditions expérimentales ces éprouvettes présentaient une sous-structure cellulaire ([1]). Les monocristaux ont été ensuite étirés à des taux d'allongements variant entre 20 et 170 %. Au cours de la traction, un ou deux systèmes de glissement

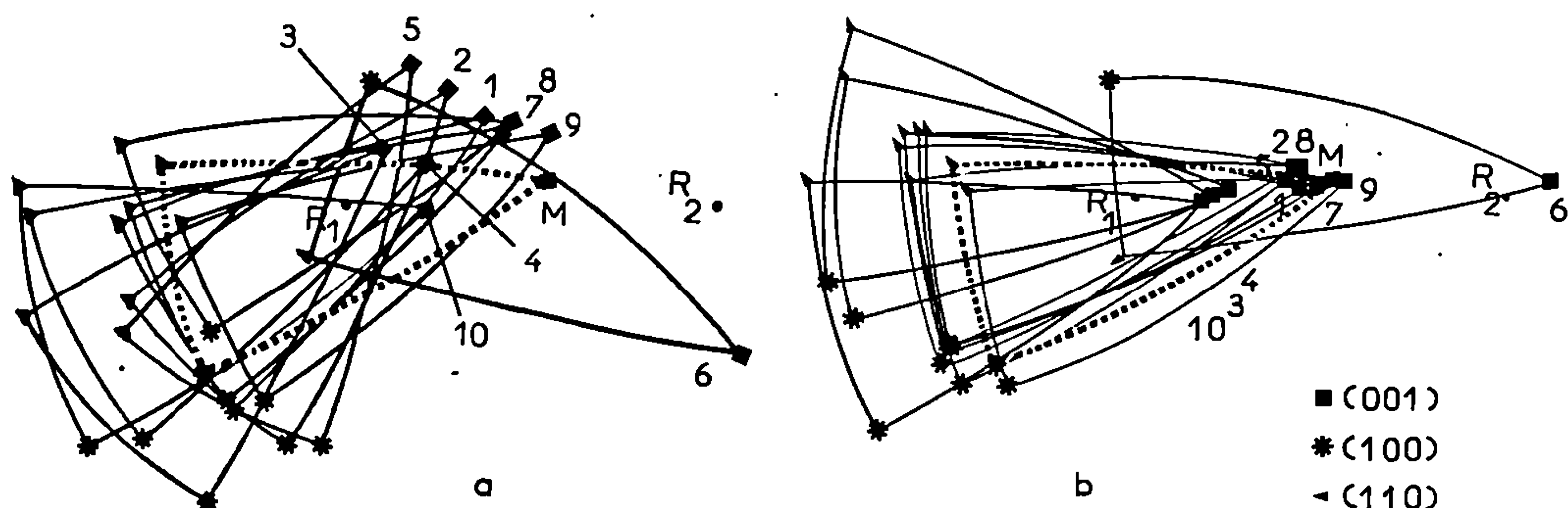


Fig. 1. — Projections stéréographiques.

(*a*) Monocristal initial (M, trait pointillé) et grains de recristallisation 1 à 10.

(*b*) Monocristal initial et grains de recristallisation après rotations autour de R_1 (1, 2, 4, 6, 7, 9, 10) ou autour des axes R_1 et R_2 (2, 5, 8).

peuvent être actifs; dans certains cas le glissement unique s'accompagne d'un pliage large. Un recuit de quelques minutes à 150°C provoque un début de recristallisation; les grains isolés qui ont pris naissance dans la matrice n'excèdent pas 2 mm de diamètre.

L'étude aux rayons X montre que les orientations des grains de recristallisation se déduisent de celle du monocristal initial par les rotations de réseau mises en jeu au cours de la déformation. Dans le cas d'un glissement unique, le réseau subit une rotation autour d'un axe normal au plan déterminé par la direction de traction et la direction de glissement ([2]). Deux axes de rotation ainsi définis interviennent dans le cas du glissement double. Comme le montre la figure 1 les orientations des grains

de recristallisation peuvent se déduire de celle du monocristal initial par des rotations autour des axes R_1 et R_2. Ce processus, observé pour une majorité de grains, est sans doute général, mais il peut s'introduire des rotations parasites liées à des micropliages. De façon analogue, après laminage de l'étain, des relations de macles existent entre grains de recristallisation et monocristal initial (3).

L'anisotropie cristalline de l'étain β nous a permis de suivre de façon continue, par microscopie en lumière polarisée, la migration des joints de grains de recristallisation sous l'effet de la température. La vitesse de migration a été mesurée suivant la direction de croissance rapide du

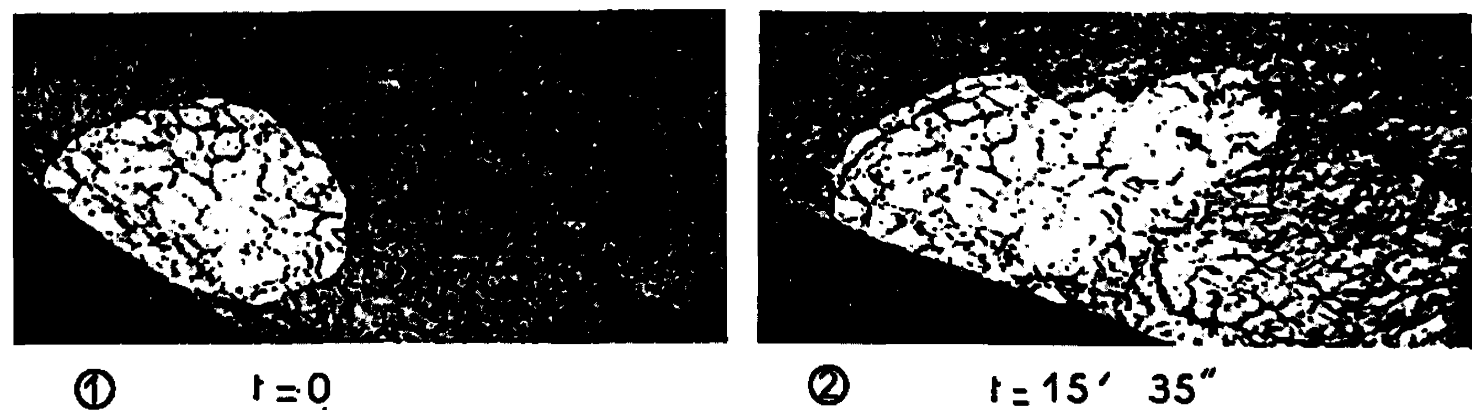


Fig. 2. — Évolution d'un grain de recristallisation à 200°C en fonction du temps. Remarquer la sous-structure cellulaire. (G × 22.)

grain (*fig.* 2). A température donnée, les différences de vitesses de migration des joints (tableau I) sont imputables aux désorientations entre grains de recristallisation et monocristal. L'étude cristallographique montre que la vitesse de migration est d'autant plus grande que la désorientation est plus importante.

TABLEAU I.

Monocristal.	Allongement $\frac{l - l_0}{l_0}$ (%).	Grains.	Vitesse de migration de joints (10^{-1} mm.s^{-1}). 150°C.	180°C.	190°C.	200°C.	Énergie d'activation ΔH (cal/at-g).
A	110	1	–	–	–	727	–
		2	–	106	280	–	38 600
		3	–	76	197	–	39 600
		4	–	48	136	311	43 200
B	140	1	76	189	–	–	12 000
		2	24	84	–	182	16 600
		2 (*)	–	15	–	48	27 000
		3	113	148	–	–	13 800
		4	–	176	–	–	–
		5	–	208	–	–	–

(*) Vitesse mesurée suivant la direction de croissance lente du grain.

La détermination des énergies d'activation pour la migration ΔH (tableau I) montre que des grains de recristallisation d'orientations dif-

férentes pris dans une même matrice monocristalline présentent des valeurs de ΔH du même ordre de grandeur. Par contre pour les grains prenant naissance dans les monocristaux A et B (tableau I), d'*orientations identiques*, les énergies de croissance varient, en moyenne, de 14 000 à 40 000 cal/at-g, quand on passe d'une éprouvette à l'autre. Pour expliquer ce phénomène nous avons fait appel à la sous-structure cellulaire de l'étain.

Suivant le monocristal considéré les cellules sont inclinées différemment sur l'axe de croissance, si bien que le joint de grain rencontrera plus ou moins de parois de cellules lors de sa migration. Celle-ci est d'autant plus facile que le joint a moins de parois de cellules à traverser : ainsi pour le grain 2 du monocristal B la croissance est 5 fois plus rapide suivant la plus grande dimension de la cellule que suivant la direction perpendiculaire. Or les parois de cellules sont des zones de rassemblement des impuretés (1) et il est ainsi possible de relier l'énergie d'activation de la croissance à la répartition des impuretés dans le métal. Nous retrouvons par cet intermédiaire l'action bien connue des atomes étrangers sur la migration du joint de grain (4).

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) B. CHALMERS, *Principles of solidification*, John Wiley, New York, 1964.
(2) B. JAOUL, *Étude de la plasticité et application aux métaux*, Dunod, Paris, 1965.
(3) G. BOUQUET, *Thèse 3e Cycle*, Paris, 1968 (sous presse).
(4) O. DIMITROV, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 62, 1965, p. 59.

(Laboratoire de Métallurgie,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

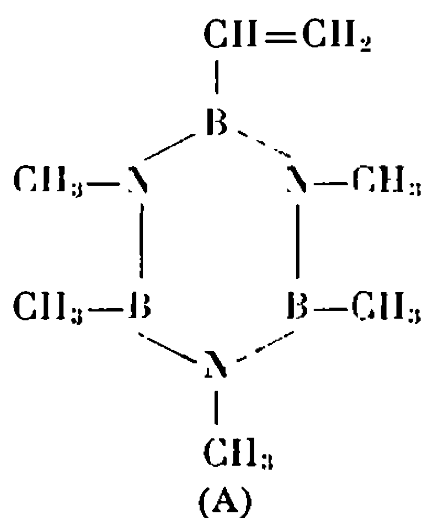
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et la polymérisation de dérivés monovinyliques des borazoles.* Note (*) de MM. **Yves Proux** et **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

Les synthèses du vinyl-B-pentaméthylborazole et de l'isopropényl-B-diméthyl-B-borazole ont été réalisées. A la différence du premier corps, l'isopropényl-B-diméthyl-B-borazole se polymérise facilement sous l'action des initiateurs usuels. Les copolymères solubles obtenus avec le styrène ont un point de ramollissement plus élevé que celui des isopolymères de ce dernier et présentent une bonne stabilité à l'hydrolyse.

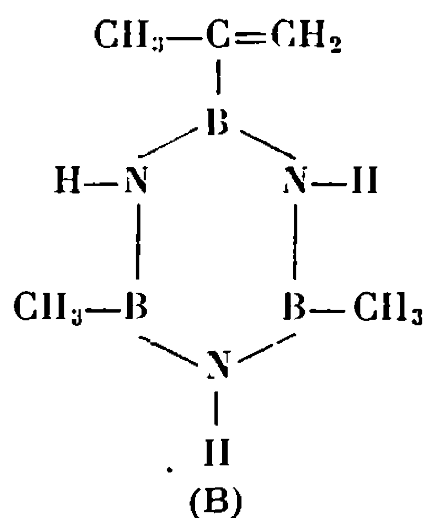
Bien que de nombreux chercheurs aient préparé ou polymérisé des trivinylborazoles [(1) à (7)], très peu de recherches ont été effectuées dans le domaine des monovinylborazoles (8) et aucune à notre connaissance sur la polymérisation de ceux-ci, seuls susceptibles de former des polymères linéaires.

Nous avons pu effectuer la synthèse originale des dérivés suivants :

— Le monovinyl-B-pentaméthyl-borazole (A) et le monoisopropényl-B-diméthyl-B-borazole (B).

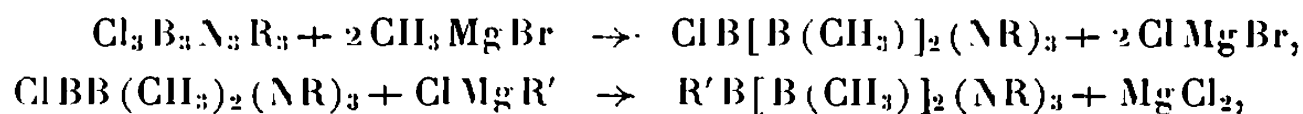


(A)



(B)

La synthèse de ces dérivés met en jeu les réactions suivantes, effectuées à partir d'un trichloroborazole;



avec $R : H(B)$ ou $CH_3(A)$ et $R' : CH{=}CH_2(A)$ ou $C(CH_3){=}CH_2(B)$.

(A) se prépare avec d'excellents rendements.

C'est un liquide incolore, (R = 85 %), $É_{0,1}$ 72°C, hydrolysable à l'air. Masse moléculaire : calculée, 177; trouvée, 173.

Analyse élémentaire : calculée %, C 47,57; H 10,27; B 18,38; N 23,78; trouvé %, C 47,12; H 10,35; B 18,38; N 23,41.

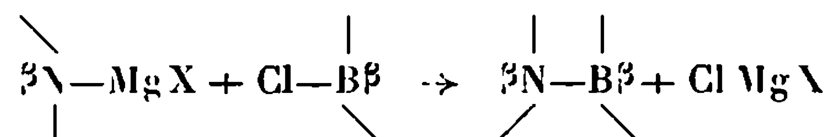
Son spectre infrarouge révèle les bandes caractéristiques à 940, 1615 cm^{-1} (groupe vinylique) et 1380 cm^{-1} (B—N).

La synthèse de (B) se révèle plus complexe, en raison des difficultés rencontrées aux différents stades réactionnels.

Le monochloro-B-diméthyl-B-borazole n'a jamais été préparé. Cette méthode en effet s'accompagne de réactions secondaires de condensation du type



et



Nous avons pu orienter la réaction dans le sens de la formation du monochloroborazole et obtenir un rendement de 60 % en additionnant alternativement de petites quantités stœchiométriques des deux réactifs et en opérant à —20°. Le produit est purifié par distillation sur une colonne à bande tournante très sélective.

La substitution du radical isopropényl a pu être effectuée de même à —60°. On obtient un liquide incolore d'odeur désagréable, E_{60} 96°, R = 60 %.

Analyse élémentaire : calculé %, C 40,40; H 9,82; trouvé %, C 40,50; H 9,60.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge révèle les bandes caractéristiques suivantes : 3 500 cm^{-1} (NH); 1450 cm^{-1} (B—N); 1625 cm^{-1} (C=C) 710 cm^{-1} (N—H associés).

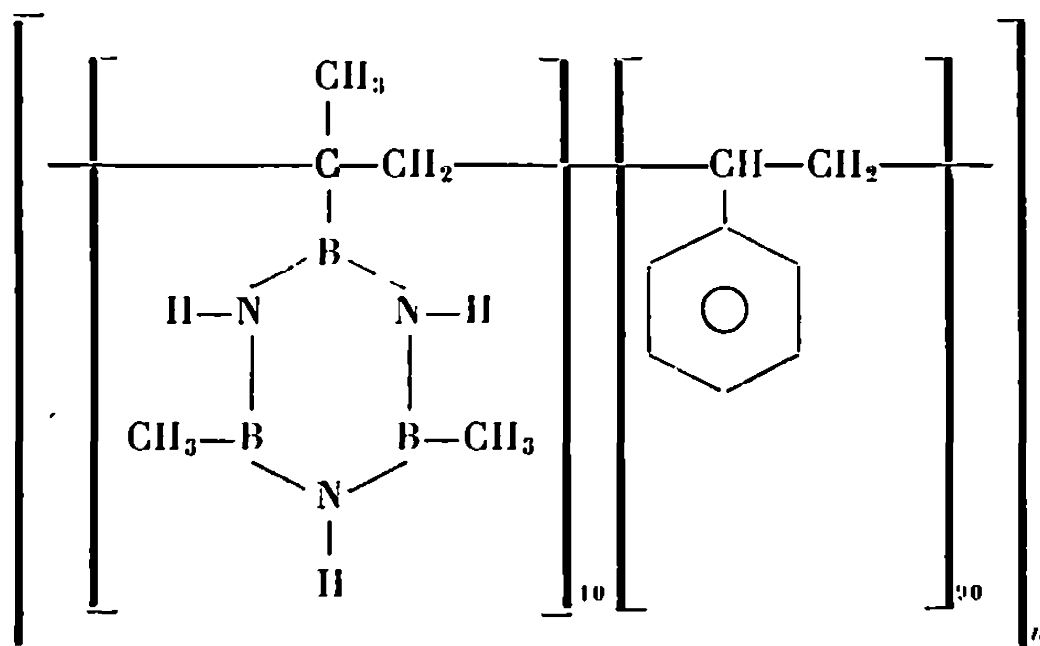
Polymérisation et copolymérisation des vinylborazoles. — Le vinyl-B-pentaméthylborazole n'a pu être polymérisé ou copolymérisé par aucune des méthodes utilisées couramment.

L'isopropényl-B-diméthyl-B-borazole, au contraire, se polymérise en présence d'azo-bis-isobutyronitrile, pour donner une poudre blanche insoluble dans les solvants usuels, à l'exception du mélange benzène-alcool. Mais dans ce cas la dissolution s'accompagne d'une dégradation du motif borazole. Cette insolubilité peut être due à un réarrangement partiel du monomère avec formation de diisopropényl-B-méthyl-B-borazole: l'analyse élémentaire révèle en effet pour le polymère un excès en carbone par rapport au monomère utilisé (monomère C %, 40,50; polymère C %, 43,19) et un déficit en carbone (C %, 39,42) pour la fraction non polymérisée.

L'isopropényl-B-borazole forme également des copolymères solubles dans le benzène, avec le styrène en présence d'azo-bis-isobutyronitrile ou de peroxyde de benzoyle. Les poids moléculaires les plus élevés (104 000) ont été obtenus avec ce dernier. L'analyse élémentaire des différents copolymères correspond à un enchaînement de 10 à 15 motifs borazole pour 100 motifs :

Analyse élémentaire du polymère de masse moléculaire 104 000 : calculé % pour 10/100 de motifs borazole : C 85,16; H 7,99; N 3,87; B 2,99; trouvé %, C 85,66; H 8,16; N 3,90; B 3,00.

Ce qui correspond à la forme statistique :



Les points de ramollissement observés pour ces dérivés, 145-150° à 165-175°, sont sensiblement supérieurs à ceux des polystyrènes de poids moléculaires voisins.

La stabilité de ces copolymères à l'hydrolyse se révèle excellente à l'air, et bonne en solution benzène-alcool-eau, où l'on n'observe une lente dégradation du noyau borazole qu'après ébullition prolongée du solvant.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) S. S. Groszos et S. F. Stafiej, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1357.
(2) S. S. Groszos et S. F. Stafiej, U. S. Pat. n° 2.892.869, 1959.
(3) S. S. Groszos et S. F. Stafiej, U. S. Pat. n° 2.954.361, 1960.
(4) S. S. Groszos et S. F. Stafiej, U. S. Pat. n° 2.954.401, 1960.
(5) S. H. Smalley et S. F. Stafiej, Canad. Pat. n° 628.553, 1961.
(6) P. Fritz, K. Niedenzu et J. W. Dawson, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 626.
(7) W. L. Ruigh, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 688.
(8) A. J. Kanica, J. P. Faust et C. S. King, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 840.
(9) K. Niedenzu et J. W. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 89.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 2-8, rue H.-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE COLLOÏDALE. — *Absorption ultrasonore de solutions aqueuses d'amphiphiles ioniques.* Note (*) de MM. **Raoul Zana** et **Jacques Lang**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Étude systématique de l'absorption ultrasonore à 3,5 MHz et 25°C de solutions d'amphiphiles ioniques. Mise en évidence d'une augmentation rapide de l'absorption lorsque la concentration de l'amphiphile devient supérieure à la concentration critique de micellisation (c_m); un paramètre important conditionnant l'absorption ultrasonore semble être le nombre micellaire (N_m).

Ce travail a pour but d'établir l'influence sur l'absorption ultrasonore de différents paramètres qui conditionnent la formation de micelles dans les solutions d'amphiphiles ioniques. Ces paramètres sont : la concentration de l'amphiphile, la nature du contre-ion, la longueur de la chaîne paraffinique et la force ionique. L'un de ces paramètres, la concentration, a déjà fait l'objet d'une étude sommaire (1). Les résultats qui suivent ont été obtenus par la méthode interférométrique (2) pour les amphiphiles du tableau ci-dessous.

Amphiphile.	c_m (mole/l). Absorption ultrasonore.	Autres méthodes.	N_m.
Octanoate de potassium : KC_8	0,34	0,37 (3)	7 (4)
Décanoate de sodium : NaC_{10}	0,095	0,094 (4)	14 (4)
» de potassium : KC_{10}	0,098	0,098 (3)	14 (4)
» de césium : CsC_{10}	0,098	—	—
Dodécanoate de potassium : KC_{12}	0,026	0,024 (3)	23 (4)
Chlorure de dodécylpyridinium : DPCl	0,016	0,017 (5)	20 (7)
Bromure de dodécylpyridinium : DPBr	0,0104	0,011 (6)	58 (7)
Iodure de dodécylpyridinium : DPI	0,0052	0,0048 (5)	87 (7)

1. Influence de la concentration de l'amphiphile. — La figure 1 représente les variations de la quantité $10^{17}\alpha/N^2$ (où α est le coefficient d'absorption et N la fréquence) en fonction de la concentration molaire c des cinq amphiphiles suivants : octanoate, décanoate et dodécanoate de potassium, décanoates de sodium et de césium. Pour chacun de ces amphiphiles, et ceci n'avait pas encore été montré, α/N^2 présente une variation rapide dans un domaine très étroit de concentration qui correspond précisément au domaine d'apparition des micelles déterminé par d'autres méthodes [(3) à (6)] (*voir* tableau).

Des résultats analogues ont été obtenus pour les halogénures de dodécylpyridinium (DPX).

D'autre part les courbes relatives à KC_8, KC_{10} et NaC_{10} présentent un maximum qui fut également observé pour le dodécylsulfate de sodium par Yasunaga (1) qui l'attribua à des interactions intermicellaires.

2. INFLUENCE DE LA NATURE DU CONTRE-ION. — La figure 1 montre que NaC_{10}, KC_{10} et CsC_{10} qui présentent des c_m très voisines (*voir* tableau) sont caractérisés par des courbes $\alpha/N^2 = f(c)$ très voisines et même pratiquement confondues dans un large domaine de c pour NaC_{10} et KC_{10}. Ce résultat, qui indique une faible influence de la nature du contre-ion, n'est valable que pour des amphiphiles auxquels correspondent des micelles chargées négativement. En effet, pour les DPX qui donnent

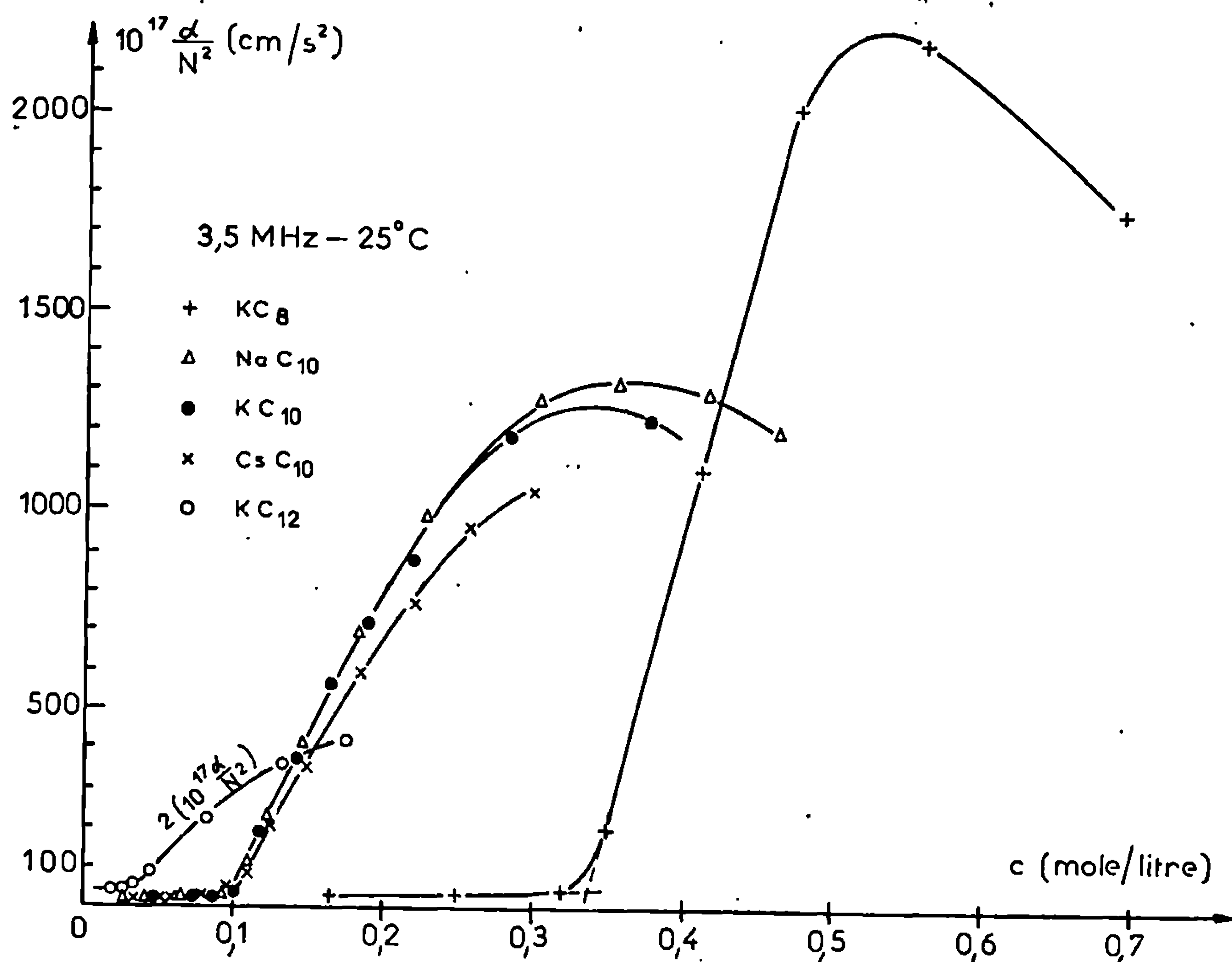


Fig. 1.

des micelles chargées positivement, d'importantes différences d'absorption ultrasonore ont été observées selon la nature du contre-ion halogène X : l'augmentation de α/N^2 avec c, pour $c > c_m$, est d'autant plus rapide que la masse moléculaire de X est plus faible ou encore, que le nombre micellaire N_m, c'est-à-dire le nombre de chaînes paraffiniques par micelle est plus faible ([7]) (*voir* tableau).

3. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE PARAFFINIQUE. — Cette influence est illustrée sur la figure 1 par les courbes relatives à KC_8, KC_{10} et KC_{12}. L'augmentation de α/N^2 avec c, pour $c > c_m$, est d'autant plus rapide que la longueur de la chaîne paraffinique est plus courte, ou encore que le nombre micellaire N_m est plus faible [dans le tableau, pour KC_8, KC_{10} et KC_{12}, nous avons admis pour valeurs de N_m celles trouvées pour les sels de Na correspondants ([4]); cette hypothèse est

justifiée par le travail de Tyuzyo ([8])]. Comme pour les DPX, N_m a donc une influence considérable sur le taux d'augmentation de α/N^2 avec c, pour $c > c_m$.

4. Influence de la force ionique. — On sait que c_m diminue lorsque la force ionique de la solution d'amphiphile augmente ([9]). Les courbes de la figure 2 représentent les variations de α/N^2 pour deux solutions submicellaires de KC_8 à 0,142 et 0,214 mole/l en fonction de la concentra-

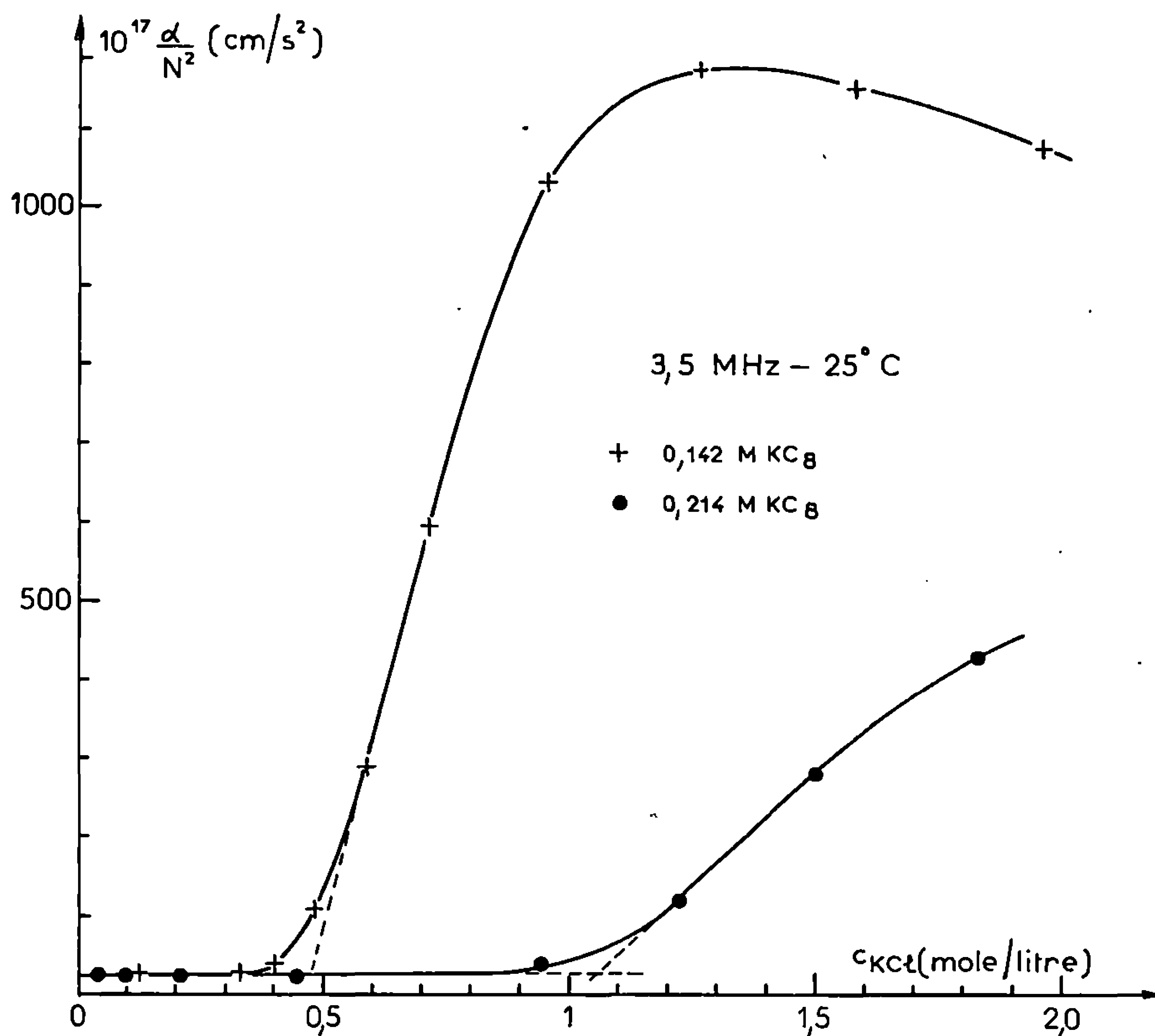


Fig. 2.

tion en KCl de la solution. Au-delà d'une certaine concentration en KCl, α/N^2 augmente rapidement avec c_{KCl}, traduisant l'apparition des micelles au sein des solutions étudiées. Les courbes de la figure 2 indiquent que pour KC_8, c_m a pour valeurs 0,142 et 0,214 mole/l lorsque les concentrations en KCl sont 0,47 et 1,05 mole/l respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par une méthode colorimétrique ([9]).

Conclusion. — Les courbes des figures 1 et 2 confirment la sensibilité de l'absorption ultrasonore à la présence de micelles dans les solutions d'amphiphiles ioniques. Le nombre micellaire semble être un paramètre important pour l'absorption ultrasonore. Quant à l'origine de cette absorption, un calcul approché montre qu'elle n'est due ni à la diffraction

des ondes ultrasonores par les micelles ([10]), ni à l'entraînement visqueux des micelles dans le champ ultrasonore ([10]), ces deux effets donnant des absorptions qui sont au moins 10^4 fois plus faibles que les absorptions mesurées.

Des mesures préliminaires effectuées à d'autres fréquences ont montré que pour toutes les solutions d'amphiphiles étudiées α/N^2 dépend de la fréquence N, ce qui indique l'existence de processus de relaxation. Du reste, de tels processus ont été trouvés pour le dodécylsulfate de sodium par Yasunaga ([1]) qui les attribua à la réaction : $M' \rightleftharpoons M'' + 2\,Na^+$, où M′ et M″ sont des micelles. Un tel mécanisme explique mal la faible influence de la nature du contre-ion sur l'absorption ultrasonore des solutions de décanoate de sodium, potassium et césium. Des études de spectroscopie ultrasonore sont en cours pour tenter d'expliquer l'origine de l'absorption ultrasonore dans les solutions d'amphiphiles.

(*) Séance du 4 mars 1968.

([1]) T. YASUNAGA, H. OGURI et M. MIURA, *J. Coll. Se.*, 23, 1967, p. 352.
([2]) R. CERF, R. ZANA et S. CANDAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 681.
([3]) K. SHINODA, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 541.
([4]) A. CAMPBELL et G. LAKHSMINARAYANAN, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1729.
([5]) K. MEGURO et T. KONDO, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1959, p. 818.
([6]) J. ADDERSON et H. TAYLOR, *J. Coll. Se.*, 19, 1964, p. 495.
([7]) W. FORD, R. OTTEWILL et H. PARREIRA, *J. Coll. Sc.*, 21, 1966, p. 522.
([8]) K. TYUZYO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 117.
([9]) S. HERZFELD, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 959.
([10]) R. URICK, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 20, 1948, p. 283.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S.,
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique et activité auxinique de dérivés chlorés de l'acide phénylsulfide acétique.* Note (*) de M. **Maurice Cocordano**, présentée par M. Louis de Broglie.

Après avoir étudié les relations qui existent entre la structure électronique et l'activité auxinique de dérivés chlorés de l'acide phénoxy-acétique [1], il nous a paru nécessaire, pour compléter ce travail, de nous intéresser au cas des dérivés chlorés de l'acide phénylsulfide acétique, qui diffèrent des précédents par le remplacement, sur la chaîne latérale, d'un atome d'oxygène par un atome de soufre.

La méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques dans son approximation classique a été utilisée avec les paramètres suivants :

1° *Intégrales coulombiennes :*

$\alpha + 0,1\,\beta$ pour les atomes de carbone substitués par un atome de chlore;
α pour tous les autres;
$\alpha + 1,7\,\beta$ pour les atomes de chlore;
$\alpha + \beta$ pour l'atome de soufre.

2° *Intégrales d'échange :*

β entre deux atomes de carbone adjacents (substitués ou non) et entre l'atome de soufre et l'atome de carbone adjacent;
$0,85\,\beta$ entre un atome de chlore et l'atome de carbone adjacent;
0 pour les atomes non adjacents.

Les atomes du cycle benzénique ont été numérotés de 1 à 6 à partir du carbone porteur du groupement $-S-CH_2-COOH$.

Nous avons étudié les dérivés suivants, rangés par ordre d'activité croissante [2] :

	Acide.	Activité.
(I)	3.5-dichlorophénylsulfide acétique.......	Nulle (o)
(II)	2.6-dichlorophénylsulfide acétique.......	»
(III)	2.4.6-trichlorophénylsulfide acétique.....	»
(IV)	Phénylsulfide acétique..................	Très faible (o, +)
(V)	5.6-dichlorophénylsulfide acétique.......	Faible (+)
(VI)	5-chlorophénylsulfide acétique...........	»
(VII)	2-chlorophénylsulfide acétique...........	»
(VIII)	4-chlorophénylsulfide acétique...........	Moyenne (++)
(IX)	4.5-dichlorophénylsulfide acétique.......	»
(X)	2.5-dichlorophénylsulfide acétique.......	»
(XI)	2.4-dichlorophénylsulfide acétique.......	»
(XII)	2.4.5-trichlorophénylsulfide acétique.....	»

Pour rendre compte de la réactivité des atomes de carbone, nous avons utilisé l'indice

$$a_r = \sqrt{3} - \frac{1}{\beta} \sum_{s\ \text{adj.}} \beta_{rs} l_{rs}$$

proposé par Santos-Lucas ([1]) dont nous avons donné une justification théorique dans un travail antérieur ([2]). Dans cette formule, β_{rs} représente l'intégrale d'échange entre deux atomes adjacents; β, l'intégrale d'échange entre les atomes de carbone du benzène, prise comme intégrale de référence; l_{rs} l'indice de liaison π entre deux atomes adjacents.

Le tableau qui suit résume les résultats obtenus; nous y avons porté les indices a_r des atomes de carbone du cycle benzénique et les sommes $a_3 + a_6$.

Composés.	a_1.	a_2.	a_3.	a_4.	a_5.	a_6.	$a_3 + a_6$.
(I).........	0,0945	0,4786	0,2055	0,4634	0,2055	0,4786	0,6841
(II)........	0,1407	0,2703	0,4235	0,4174	0,4235	0,2703	0,6938
(V).........	0,1175	0,4552	0,4001	0,4397	0,2336	0,2969	0,6970
(III).......	0,1496	0,2692	0,4460	0,2379	0,4460	0,2692	0,7152
(IV).......	0,0981	0,4494	0,3942	0,4188	0,3942	0,4494	0,8436
(VI).......	0,0964	0,4566	0,3923	0,4412	0,2077	0,4714	0,8637
(VII)......	0,1190	0,2704	0,4167	0,4181	0,4017	0,4486	0,8653
(VIII).....	0,1057	0,4487	0,4170	0,2403	0,4170	0,4487	0,8657
(IX).......	0,1041	0,4567	0,4150	0,2658	0,2327	0,4698	0,8848
(X)........	0,1173	0,2809	0,4150	0,4414	0,2178	0,4700	0,8850
(XI).......	0,1271	0,2691	0,4383	0,2390	0,4252	0,4479	0,8862
(XII)......	0,1257	0,2806	0,4365	0,2655	0,2438	0,4684	0,9049

Il résulte de ce tableau que l'activité auxinique varie dans le même sens que la somme $a_3 + a_6$, c'est-à-dire de la même façon que pour les dérivés chlorés de l'acide phénoxyacétique ([1]). Donc, comme pour ces derniers, la molécule d'auxine se fixe d'abord par son groupement acide sur une protéine cellulaire, puis à l'aide des positions *ortho* et *meta* non adjacentes du noyau benzénique, pour former un complexe dissociable dont les transformations aboutissent à la régénération irréversible de la protéine et à la dégradation de l'auxine; la protéine jouant le rôle d'une enzyme Toutefois, l'atome de soufre étant beaucoup plus volumineux que l'atome d'oxygène, la fixation sera plus difficile; c'est ce qui explique que les dérivés chlorés de l'acide phénylsulfide acétique ont une activité auxinique inférieure à celle de leurs homologues de la série des dérivés chlorés de l'acide phénoxyacétique.

L'examen du tableau des calculs montre, de plus, que le composé (V) n'est pas à la place attendue; il a une légère activité alors que celle-ci devrait être nulle. Ceci s'explique très bien si l'on construit son modèle moléculaire. On constate, en effet, que les atomes de chlore, qui sont liés à deux atomes de carbone adjacents, se gênent mutuellement. Lors de la fixation de la molécule sur la protéine, un des atomes de chlore aura tendance à s'éliminer pour donner probablement le composé (VI) qui a une activité équivalente.

C'est d'ailleurs l'encombrement stérique dû aux atomes de chlore qui explique que le composé trichloré (XII) a une activité du même ordre que

celle des composés dichlorés (IX), (X) et (XI), alors que la somme $a_3 + a_6$ qui lui est relative atteint sa valeur maximale.

De même, du point de vue entropique, un composé symétrique, tel l'acide 4-chlorophénylsulfide acétique, doit avoir une activité plus grande que ses isomères non symétriques car la molécule présente quatre centres de fixation possibles alors qu'il n'y en a que deux dans les autres cas, et ce, bien que les sommes $a_3 + a_6$ soient peu différentes.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) M. COCORDANO, *Thèse de Doctorat d'État*, Marseille, 1965.
(2) M. COCORDANO, J. RICARD et A. JULG, *J. Theoret. Biol.*, 12, 1966, p. 291.
(3) A. JÖNSSON, in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer Verlag, Berlin, XIV, 1961, p. 958.
(4) J. SANTOS-LUCAS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 656.

(*Laboratoire n° III*, C 2, *Chimie physique*, *Faculté des Sciences de Luminy*, *route Léon Lachamp*, *Marseille* 9e, *Bouches-du-Rhône* et *Laboratoire de Chimie théorique.*) *Faculté des Sciences de Marseille* 3e, *Bouches-du-Rhône.*

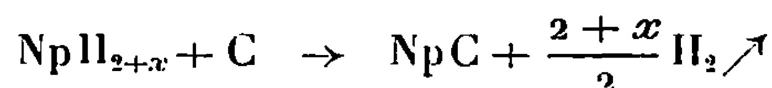
CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure des carbures de neptunium.* Note (*) de M. **Robert Lorenzelli**, présentée par M. Francis Perrin.

Le monocarbure et le sesquicarbure de neptunium ont été préparés. Ils sont isomorphes de leurs homologues UC et PuC d'une part, U_2C_3 et Pu_2C_3 d'autre part. Le paramètre de la maille de Np_2C_3 a été déterminé. Le dicarbure n'a pu être préparé.

Il existe peu de données dans la littérature concernant les phases du système neptunium-carbone. Seul le monocarbure NpC a été bien identifié [1]. Le sesquicarbure Np_2C_3 et le dicarbure NpC_2 ont été cités [2] sans être bien identifiés (aucune mesure de paramètre connue).

Afin de vérifier l'analogie du système Np-C avec les systèmes U-C et Pu-C, nous avons tenté de préparer les trois carbures.

1. Monocarbure NpC. — *Préparation.* — Le monocarbure a été préparé par réaction du carbone sur l'hydrure de neptunium, suivant la réaction



$$NpH_{2+x} + C \rightarrow NpC + \frac{2+x}{2} H_2 \nearrow$$

L'hydrure est obtenu par réaction de l'hydrogène sur le métal, sous pression de 2 atm, à 150°C. Le produit obtenu est un mélange de NpH_2 et NpH_3.

Le carbone est ajouté à l'hydrure dans des proportions telles que le produit final ait la composition $NpC_{0,94}$.

D'après Nevitt [1], les limites du domaine d'existence de la phase NpC sont : $NpC_{0,82}$ et $NpC_{0,96}$.

La réaction de carburation a lieu à 1400°C sous un vide de 5.10^{-6} mm de mercure pendant 4 h.

Le carbure obtenu est strictement monophasé : le spectre de rayons X montre une seule phase cubique à faces centrées type NaCl. Le paramètre de la maille est $a = 5{,}0026 \pm 5.10^{-4}$ Å. Nevitt donne pour la même composition, $a = 5{,}005 \pm 0{,}001$ Å, valeur très voisine de la nôtre.

L'analyse des impuretés (oxygène et azote) a donné

$$O_2 = 0{,}30\ \% \quad \text{et} \quad N_2 = 0{,}07\ \%.$$

Solubilité de l'oxygène dans le monocarbure. — Après broyage et frittage à 1400°C, le diagramme de rayons X montre : d'une part la présence d'une seconde phase (qui sera identifiée par la suite comme étant Np_2C_3), d'autre part une baisse du paramètre du monocarbure ($a = 4{,}9970 \pm 0{,}0006$ Å) On pense, par analogie avec le système Pu-C [3], que le glissement de la composition vers une teneur apparente en carbone supérieure à la teneur initiale est dû à l'introduction d'oxygène dans le réseau de NpC_{1-x}.

2. Sesquicarbure de neptunium, Np_2C_3. — Le sesquicarbure Np_2C_3 a été préparé par réaction du carbone sur NpC suivant



$$2NpC + C \rightarrow Np_2C_3.$$

La réaction est effectuée à 1400°C, sous vide de 5.10^{-6} mm de mercure. Le carbone est mélangé intimement au carbure. Le mélange obtenu est compacté sous forme de petites pastilles, puis chauffé à 1400°C, dans un four sous vide.

Le diagramme de rayons X, effectué sur le produit obtenu (méthode Debye-Scherrer; chambre cylindrique « Philips » : diamètre : 114,6 mm) présente les raies caractéristiques d'un système cubique, avec une maille centrée type U_2C_3 et Pu_2C_3.

On en conclut que Np_2C_3 est isomorphe de U_2C_3 et Pu_2C_3 : le groupe d'espace est $I\,\bar{4}\,3\,d$. Il y a 16 atomes de neptunium et 24 atomes de carbone par maille. Le paramètre de la maille mesuré avec précision (méthode des moindres carrés) est $a = 8{,}1023 \pm 0{,}0003$ Å. La densité théorique de Np_2C_3, en admettant que le composé soit stœchiométrique, est $d = 12{,}785$ g/cm³.

Np_2C_3 est en équilibre avec des traces de NpC. On constate que le paramètre de Np_2C_3 est compris entre celui de U_2C_3 et celui de Pu_2C_3 :

	U_2C_3.	Np_2C_3.	Pu_2C_3.
a (Å).......	$8{,}0890 \pm 0{,}0005$	$8{,}1023 \pm 0{,}0003$	$8{,}1260 \pm 0{,}0005$

A titre de comparaison, on donne les paramètres des monocarbures et mononitrures correspondant à U, Np et Pu, préparés dans nos laboratoires

	UC.	NpC.	PuC.
a (Å).......	$4{,}9603 \pm 0{,}0005$	$5{,}0026 \pm 0{,}0005$	$4{,}989 \pm 0{,}002$
	UN.	NpN.	PuN.
a (Å).......	$4{,}8900 \pm 0{,}0003$	$4{,}8979 \pm 0{,}0003$	$4{,}9060 \pm 0{,}0005$

3. Dicarbure NpC_2. — On a essayé de préparer le dicarbure de neptunium en fondant Np_2C_3 dans un creuset en graphite, sous courant d'hélium, dans un four « à haute fréquence ». La température a été maintenue à 2 400°C pendant 2 h.

Malgré une trempe rapide de l'échantillon, il n'a pas été possible de retenir la phase NpC_2 à l'ambiante. Le spectre de rayons X effectué sur le globule fondu montre uniquement les raies de Np_2C_3. Les traces de monocarbure de départ ont disparu.

Le nouveau paramètre mesuré de Np_2C_3 en présence de carbone est $a = 8{,}1030 \pm 0{,}0004$ Å. Ceci prouve, étant donné que le paramètre reste constant, que le domaine d'existence de Np_2C_3 est très étroit, pour ne pas dire inexistant, ce qui est d'ailleurs le cas pour U_2C_3 et Pu_2C_3 [3].

CONCLUSION. — Nous avons mis en évidence l'existence d'une phase Np_2C_3 isomorphe de U_2C_3 et Pu_2C_3, et vérifié l'existence du monocarbure NpC.

Par contre, il n'a pas été possible de préparer le dicarbure NpC_2 dont nous supposons cependant l'existence à haute température, par analogie avec son homologue PuC_2 (4) dans le système Pu-C. On sait, en effet, que PuC_2, contrairement à UC_2, ne peut être retenu par trempe à la température ambiante, et l'on pense fortement qu'il en est de même pour NpC_2; celui-ci ne pourra donc être identifié, s'il existe, que par des mesures de rayons X à haute température.

En conclusion, il apparaît que le système Np-C ressemble plus au système Pu-C qu'au système U-C.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) M. V. NEVITT, Argonne National Laboratory, Annual Report 1963, Metallurgy Division, ANL 68-68, p. 312-319.
(2) IRVING SCHEFT et SHERMAN FRIED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, p. 1236-1237.
(3) F. ANSELIN, G. DEAN, R. LORENZELLI et R. PASCARD, *Carbides in Nuclear Energy*, Mac Milian et Co. Ltd. London, I, 1963, p. 113.
(4) D. M. CHACKRABURTTY et N. C. JAYADEVAN, *Acta Cryst.*, 9, 1965, p. 137.

(Service des Éléments combustibles au plutonium et d'Études radiométallurgiques, Section d'Études des Céramiques à base de plutonium, B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure micrographique des couches d'oxyde formées au cours de l'oxydation du zirconium massif.* Note (*) de MM. **Jean Debuigne** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure fibreuse des couches de zircone formées par oxydation du zirconium est étudiée ainsi que leur comportement au cours de traitements thermiques à hautes températures.

Nous avions montré précédemment [(1), (2)] que les couches de zircone qui se développent à la surface du zirconium au cours de son oxydation possédaient une structure fibreuse dont la direction générale était perpendiculaire à l'interface métal-oxyde.

Le but du travail présent est de préciser la structure de ces films d'oxyde et d'étudier leur comportement lors de traitements thermiques à hautes températures.

Des éprouvettes d'épaisseur 10 mm sont soumises à un traitement d'oxydation sous oxygène pur, durant 5 h à 1100°C. Il se développe dans ces conditions un film d'oxyde superficiel, d'environ 260 μm d'épaisseur, dont l'aspect micrographique est illustré par les figures 1 et 2. L'oxyde est au contact d'une zone métallique α, stabilisée à la température d'oxydation, par suite de la dissolution d'oxygène dans le réseau cristallin sous-jacent (*fig.* 1).

Les éprouvettes oxydées sont alors soumises à un traitement à température plus élevée : les échantillons sont disposés, sur des pointes en thorine, à l'intérieur d'un cylindre en zirconium, lui-même chauffé par haute fréquence sous un vide de 10^{-6} torr. La température des échantillons est déterminée à l'aide d'un pyromètre Ribaud à disparition de filament. On tient compte du pouvoir émissif du zirconium ainsi que de l'absorption par la fenêtre de visée et par le prisme de déviation. Au cours de ce traitement, il se produit obligatoirement une certaine dissolution de l'oxyde dans le métal sous-jacent, étant donné que sa teneur moyenne en oxygène est très inférieure à celle correspondant à la saturation. Simultanément, en conséquence de l'établissement d'un flux de diffusion d'oxygène, la composition de l'oxyde, ainsi que celle du métal, à proximité de l'interface métal-oxyde, doivent normalement tendre vers les valeurs d'équilibre correspondant à la température du traitement.

Dans un premier cas, la moitié de chacune des éprouvettes est portée à une température de 1470°C. Après trempe, on constate uniquement sur les coupes micrographiques une diminution de l'épaisseur de la couche

d'oxyde, ainsi qu'une augmentation de la largeur de la zone α stabilisée résultant de la diffusion de l'oxygène vers le cœur du métal.

Dans un second cas, la seconde moitié des éprouvettes précédentes est chauffée à une température de 1650°C environ, pendant un temps de 1 à 6 mn. On constate alors, après trempe, outre les caractéristiques du cas précédent, la présence au sein de la couche de zircone d'une seconde phase, apparaissant en clair, qui n'est autre que la solution solide zirconium-oxygène α (*fig.* 3 et 4). L'interface métal-oxyde qui à l'origine était très rectiligne devient irrégulier.

Cette différence de résultats entre les deux cas de traitements indique que la sous-stœchiométrie, due à l'existence de lacunes d'oxygène, que possède la zircone en présence du métal, s'accroît brusquement au-delà d'une certaine température critique, de l'ordre de 1550°C. Au cours du refroidissement la zircone devient alors sursaturée et rejette de la solution solide Zr α.

Une telle précipitation avait déjà été observée par plusieurs auteurs [(3), (4), (5)] dans l'étude du diagramme d'état du système Zr-O. Elle avait été interprétée par Gebhardt (3) d'abord, puis par Ruh (4) sur la base de l'existence à hautes températures d'une variété cubique de la zircone. La température critique mise en évidence dans notre étude correspondrait alors à la réaction de décomposition eutectoïdique :



$$ZrO_{2\,(\text{cubique})} \rightarrow ZrO_{2\,(\text{quadratique})} + Zr\alpha_{(\text{saturé en oxygène})}.$$

On peut constater également que cette précipitation s'effectue préférentiellement aux joints de grains de la zircone, mais également, sous forme de plaquettes orientées, au sein des grains, lorsque ceux-ci ont une taille suffisante. Le traitement thermique à température élevée permet ainsi de révéler la configuration des joints de grains de la zircone cubique, par la formation d'un liséré de phase Zrα. Les micrographies des figures 3 et 4 montrent que la zircone cubique, forme de hautes températures, hérite de la contexture fibreuse que possède l'oxyde lors de sa formation à 1100°C. Elles illustrent la manière dont s'est effec-

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Oxydation de 5 h à 1100°C. Film de zircone et zone α stabilisée.

Fig. 2. — Oxydation de 5 h à 1100°C. Développement de l'oxyde à l'intersection de deux arêtes de l'éprouvette.

Fig. 3. — Oxydation de 5 h à 1100°C. Traitement thermique de 1 mn à 1650°C. Noter la précipitation de la phase Zr â aux joints de grains de la zircone.

Fig. 4. — Oxydation de 5 h à 1100°C. Traitement thermique de 6 mn à 1650°C. On notera le développement radial de la contexture de l'oxyde, au voisinage de l'intersection de deux arêtes de l'éprouvette.

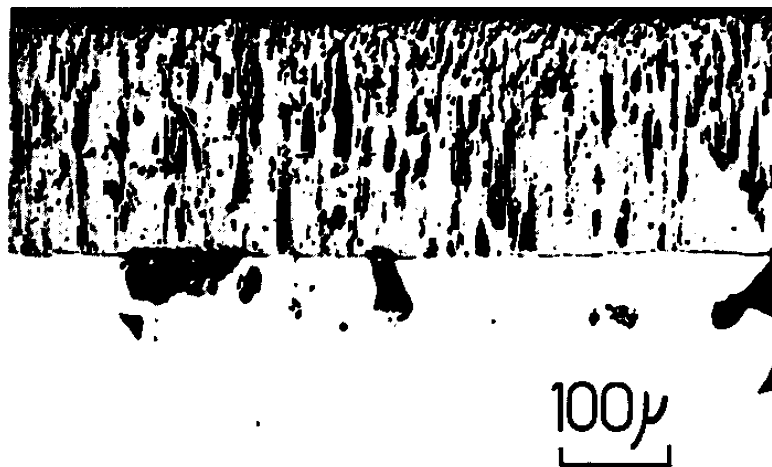


Fig. 1.



Fig. 2.

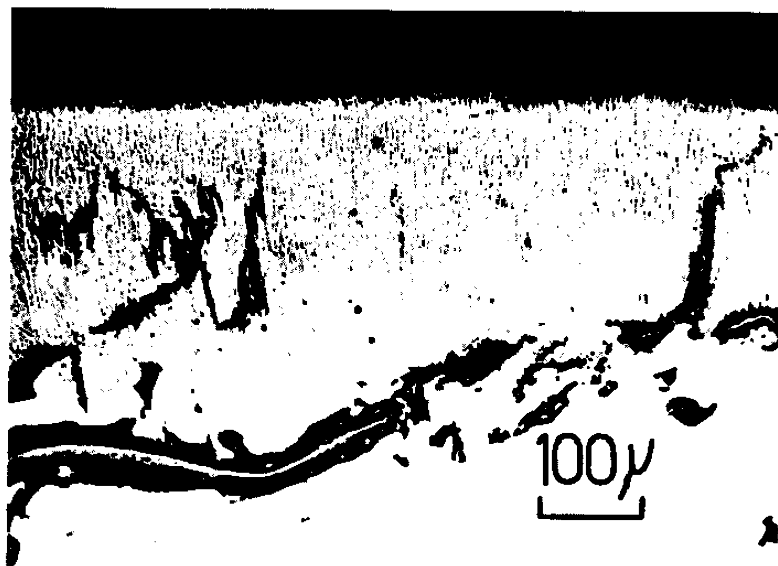


Fig. 3.

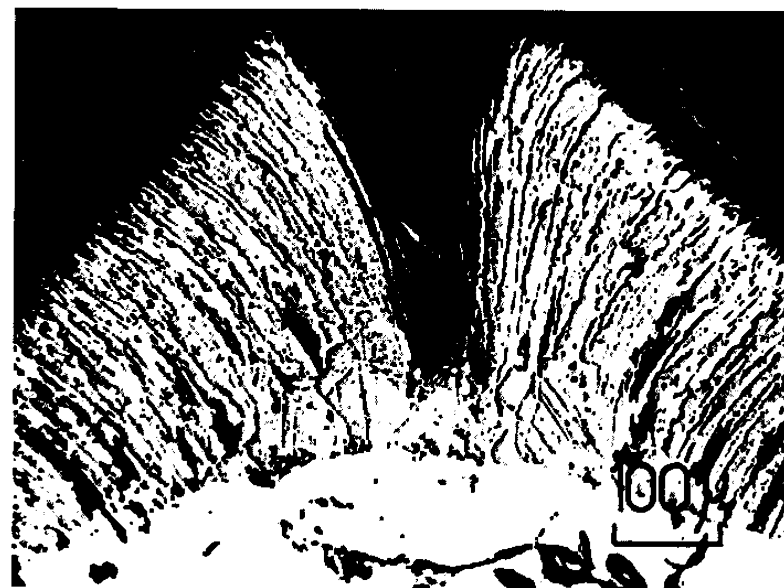


Fig. 4.

tuée la croissance de l'oxyde, au cours du traitement initial d'oxydation.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Conférence sur la corrosion des matériaux pour réacteurs*, Salzbourg, 4-9 juin 1962 (*Corrosion of reactors Materials*, I. A. E. A., Vienne, 1962, p. 105).

(2) J. DEBUIGNE, *Thèse*, Paris, 1966; *Métaux, Corrosion, Industries*, 499, 1967, p. 89, 186 et 235.

(3) E. GEBHARDT, H. D. SEGHEZZI et W. DUERSCHNABEL, *J. Mat. Nucl.*, 4, n° 3, 1962, p. 241-271.

(4) R. RUH et H. J. GARRET, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, n° 5, 1967, p. 257-261.

(5) A. DUBERTRET, J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Mém. scient. Rev. Met.*, 10, 1967, p. 895.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés de deux nouveaux composés du système* Nb_2O_5-MgO. Note (*) de M. **Gilbert Tilloca** et Mme **Monique Perez y Jorba**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre composés intermédiaires existent dans le système Nb_2O_5-MgO. Le premier $Mg_{2/3}Nb_{11(1/3)}O_{29}$ présente à 1400° une transformation orthorhombique-monoclinique, les autres sont $MgNb_2O_6$, $Mg_5Nb_4O_{15}$ et $Mg_4Nb_2O_9$. Le diagramme d'équilibre du système est précisé.

Nous nous proposons de décrire, dans cette Note, les composés intermédiaires du système Nb_2O_5-MgO, et de préciser le diagramme d'équilibre. Deux de ces composés étaient déjà connus [(1), (2)]; un troisième fut récemment découvert (3). Nous avons mis en évidence un nouveau composé particulièrement important par suite de sa forte teneur en oxyde de niobium et de sa transformation allotropique.

Nos échantillons sont préparés par réaction à l'état solide entre l'oxyde Nb_2O_5 (forme α) et la magnésie MgO. Nous avons obtenu les résultats suivants :

a. Pour des teneurs en magnésie comprises entre 0 et 50 mol % et aux températures inférieures à 1300°C, le composé $MgNb_2O_6$ est le seul composé stable dans le domaine considéré. Sa structure est de type colombite (1).

Au-dessus de 1300°C apparaît un nouveau composé stœchiométrique dont la composition est 10,52 MgO-89,48 Nb_2O_5, ce qui correspond à la formule $Mg_{2/3}Nb_{11(1/3)}O_{29}$.

Le diagramme de Debye-Scherrer de cette phase préparée à 1350°C a pu être interprété à l'aide d'une maille orthorhombique. Les paramètres sont :

$$a = 28,76\ \text{Å}, \quad b = 3,831\ \text{Å}, \quad c = 20,70\ \text{Å}.$$

Après chauffage à 1430°C, nous observons une modification du diagramme de rayons X indiquant l'apparition d'une nouvelle forme du composé. La structure est alors monoclinique et les paramètres sont :

$$a = 15,45\ \text{Å}, \quad b = 3,831\ \text{Å}, \quad c = 20,67\ \text{Å}, \quad \beta = 111^\circ 55',$$

La transformation est réversible et la température d'équilibre entre les deux formes est 1400°C.

Les deux formes du composé $Mg_{2/3}Nb_{11(1/3)}O_{29}$ sont isomorphes de celles du composé $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (4).

Un autre composé isomorphe de la forme monoclinique $Zn_{2/3}Nb_{11(1/3)}O_{29}$ a été signalé (5).

b. Dans le domaine compris entre 50 et 100 ml % MgO apparaît le composé $Mg_4Nb_2O_9$. C'est le seul composé stable en dessous de 1200°C. Il est hexagonal et sa structure dérive de celle du corindon par établissement d'un ordre des ions Mg^{2+} et Nb^{5+}.

Au-dessus de 1200°C apparaît une nouvelle phase stœchiométrique de composition $5\,MgO.2Nb_2O_5$ (3), soit $Mg_5Nb_4O_{15}$. Elle est stable entre 1200°C et la fusion qui se produit aux environs de 1800°C. Son diagramme de Debye-Scherrer représenté sur la figure 1 a pu être interprété avec une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 10,069\ \text{Å}, \quad b = 11,405\ \text{Å}, \quad c = 10,256\ \text{Å}.$$

Cette structure dérive de celle de la pseudobrookite Fe_2TiO_5. Les diagrammes de rayons X du composé $Mg_5Nb_4O_{15}$ et de la pseudobrookite

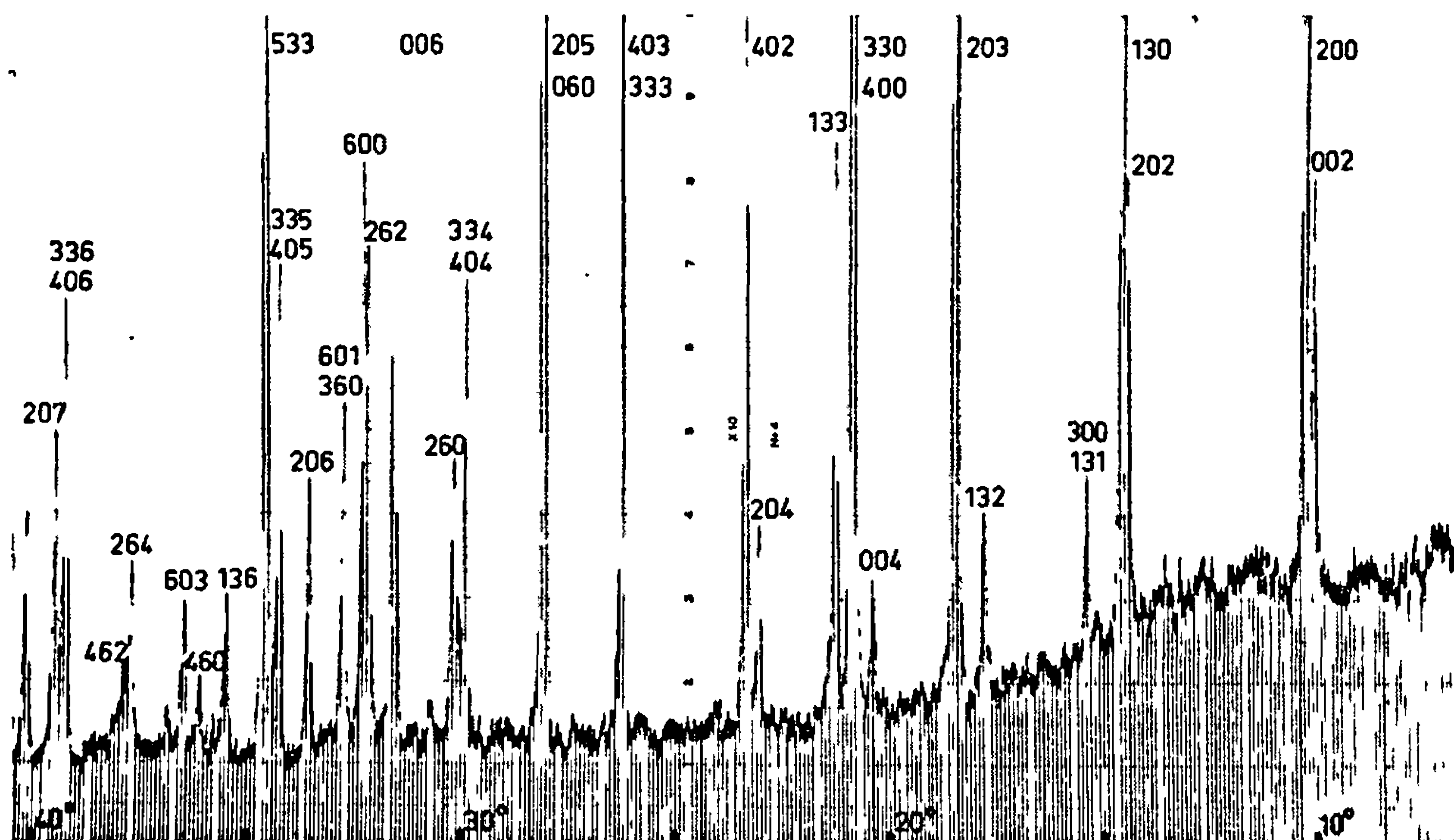


Diagramme de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K_{\alpha 1}$ Co) du composé $Mg_5Nb_4O_{15}$.

sont rigoureusement comparables. En particulier, nous n'avons pu mettre en évidence aucune raie de surstructure indiquant un ordre entre les ions Mg^{2+} et Nb^{5+}.

Dans le système voisin Ta_2O_5-MgO un composé de formule $Mg_3Ta_2O_8$ avait été signalé (6). La liste des d_{hkl} indiquée montre que cette phase est en réalité isomorphe de $Mg_5Nb_4O_{15}$.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) K. Brandt, *Arkiv. för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 17 A, n° 15, 1943, p. 1-8.
(2) E. F. Bertaut, L. Corliss, F. Forrat, R. Léonard et R. Pauthenet, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 234-251.
(3) H. Kasper, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 354, 1967, p. 208-224.
(4) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 664.
(5) J. L. Waring et R. S. Roth, *J. of N.B.S.*, 69 A, 1965, p. 119-129.
(6) Y. Baskin et D. C. Schell, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, n° 4, 1963, p. 174-177.

(*Laboratoire de Chimie métallurgique de Vitry du C.N.R.S.,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système zircone-oxyde de cérium à haute température.* Note (*) de M. **Alain Rouanet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système zircone-oxyde de cérium à haute température fait apparaître une forte dissociation de ce dernier oxyde pour des teneurs moyennes en zircone. Au contraire l'oxyde de cérium fortement dilué dans la zircone ne se dissocie que très faiblement. La formation d'une phase pyrochlore est examinée.

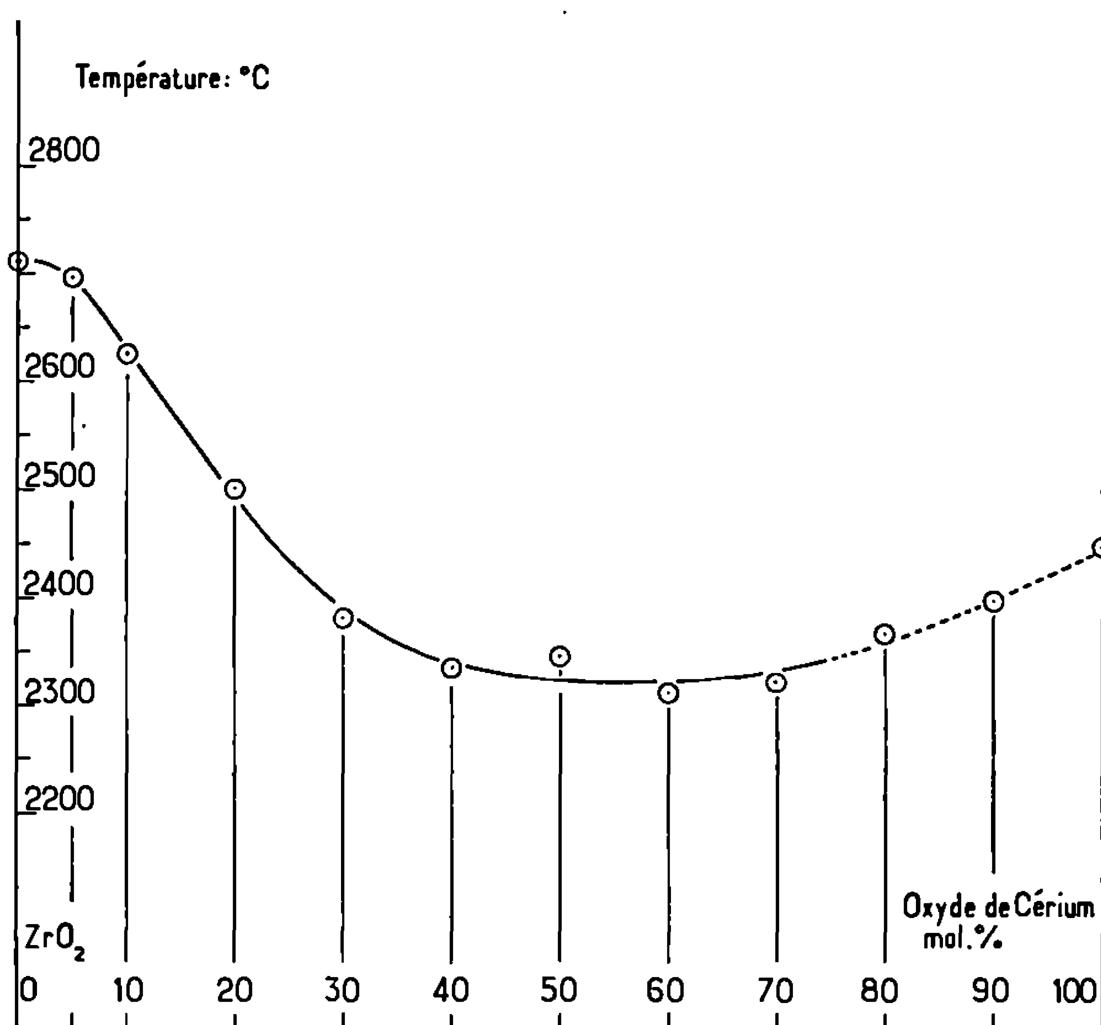


Fig. 1. — Liquidus du système zircone-oxyde de cérium traité dans l'air, en atmosphère oxydante.
[Compositions initiales $(ZrO_2)_x$ — $(CeO_2)_{1-x}$]

Le système zircone-oxyde de cérium a été étudié par différents auteurs [(1) à (4)]. Ces études ont permis de mettre en évidence de larges domaines de solutions solides et en particulier des solutions cubiques type fluorine riches en CeO_2. Les différents essais dont il va être question ont été réalisés à partir de produits de diverses compositions, fondus dans l'air au four solaire. On a ainsi étudié d'une part le diagramme de solidification du système zircone-oxyde de cérium; d'autre part, au moyen des rayons X, la structure des produits trempés à l'eau ou dans l'air après fusion, ou encore celle des produits fondus et recuits à 800°C dans l'air. Ce recuit permet de réoxyder les produits traités préalablement à haute température et de déterminer ainsi leur composition initiale.

La réfractairité du système zircone-oxyde de cérium a été examinée au moyen d'un procédé déjà décrit ([5]). Les résultats proposés définissent la courbe du liquidus (*fig.* 1). Cette courbe ne présente apparemment aucun point singulier important. On note un minimum très étalé au voisinage de 60 mol % d'oxyde de cérium pour une température voisine de 2 300° C.

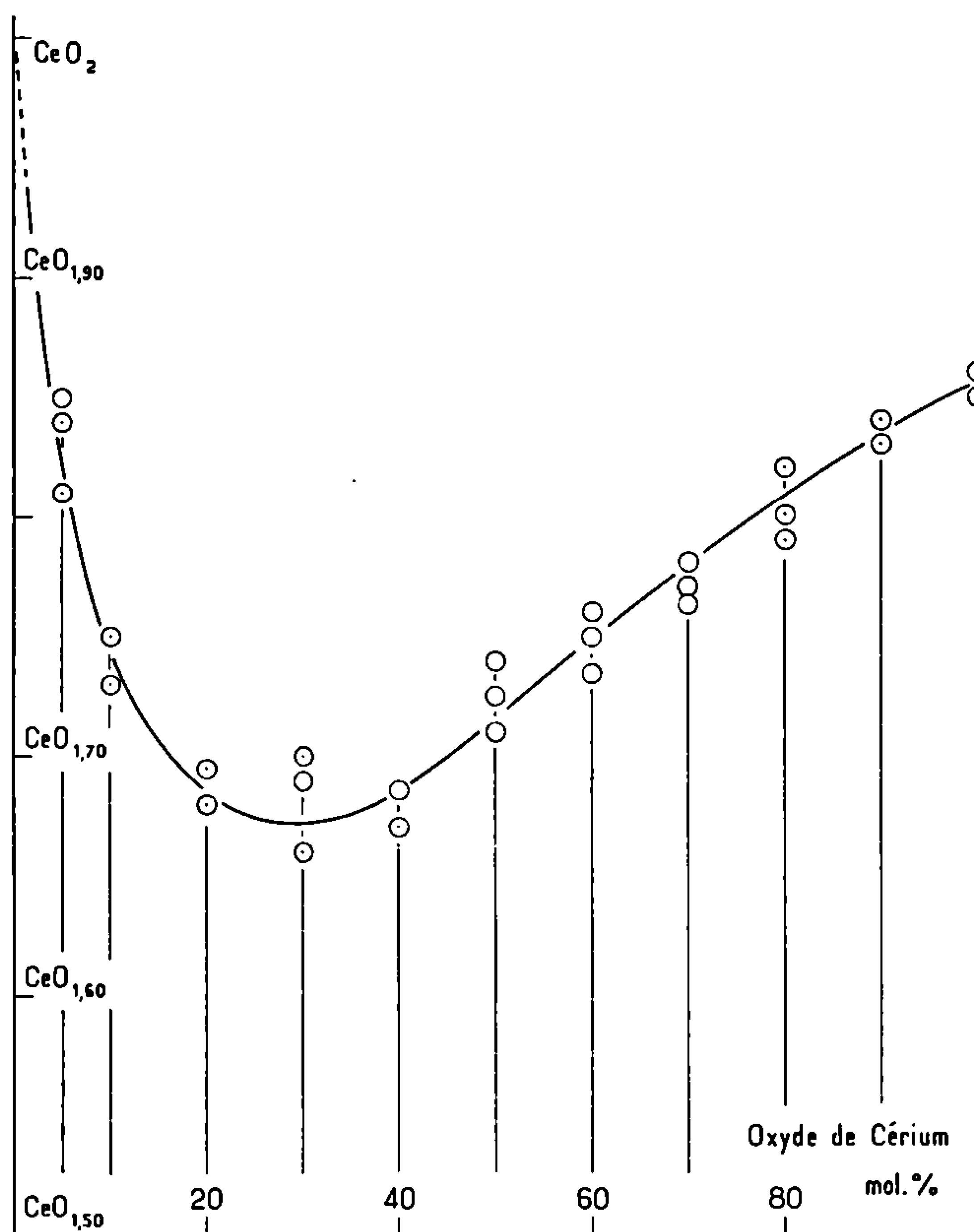


Fig. 2. — Influence de la teneur en zircone sur la dissociation du bioxyde de cérium, fondu à l'air. Les produits examinés ont été trempés à l'eau.

La dissociation à haute température du bioxyde de cérium est fortement influencée par la teneur en zircone, ainsi que le montre la figure 2. La courbe présente un minimum pour une composition voisine de 30 mol % d'oxyde de cérium. On observe dans ce cas une perte d'oxygène correspondant à la formation de 2/3 d'ions Ce^{+++}. Pour les teneurs plus importantes en oxyde de cérium le taux de dissociation décroît et tend vers une valeur limite qui pour l'oxyde pur et dans les conditions de préparation se rapproche de la composition globale Ce_6O_{11} (1/3 d'ions Ce^{+++}). D'un autre côté, l'oxyde de cérium engagé en petites quantités dans la zircone présente un état d'oxydation élevé avec prédominance d'ions Ce^{++++}, d'autant plus grande que la dilution est plus importante. Il semble s'agir d'un phénomène d'induction de valence.

Les produits trempés et analysés par diffraction X à la température ambiante présentent à des degrés d'intensité divers les raies de surstructure du pyrochlore pour des compositions comprises entre 20 et 90 mol % d'oxyde de cérium (*fig.* 3). En ce qui concerne les produits recuits et réoxydés seule la variété cubique type fluorine apparaît entre 45 et 100 mol % de CeO_2.

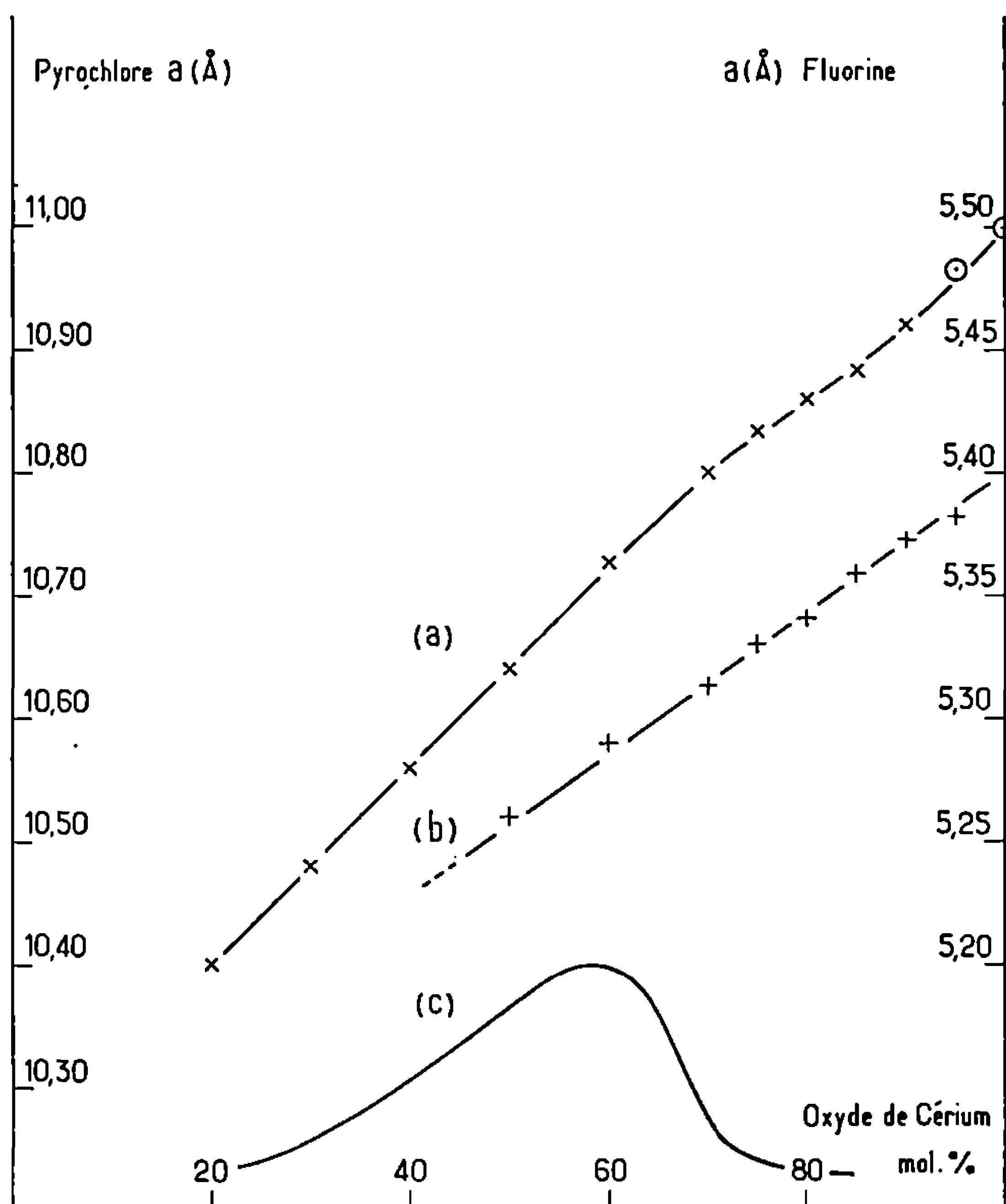


Fig. 3. — Paramètres des mailles cubiques des solutions solides zircone-oxyde de cérium en fonction de leur composition.

(*a*) Produits fondus à l'air et trempés à l'eau :

(×) cas où les raies de surstructure pyrochlore apparaissent;

(⊙) cas où seules les raies de la structure fluorine sont apparues.

(*b*) Produits réoxydés par recuit à 800°C (+).

(*c*) Intensités relatives de la raie 331 de surstructure du pyrochlore.

L'apparition des raies de surstructure caractérisant la forme pyrochlore expliquent l'ordonnancement partiel des cations, attribuable à l'apparition d'ions Ce^{+++} créant un réseau de lacunes anioniques. En aucun cas la structure pyrochlore ne semble exister à l'état pur. L'intensité de la raie 331 du pyrochlore qui apparaît très nettement à partir de 20 mol % d'oxyde de cérium croît proportionnellement à la quantité d'ions Ce^{+++} formé tant qu'un net excès de zircone existe, sensiblement jusque vers 60 mol % de CeO_2. Cette intensité baisse ensuite très vite.

L'étude aux rayons X à haute température fait apparaître que le début du passage $Ce^{++++} \rightarrow Ce^{+++}$ s'effectue à température d'autant plus basse que la teneur en oxyde de cérium est moins élevée, à l'exception toutefois du cas des produits très riches en zircone (moins de 20 mol % CeO_2). D'autre part le passage des solutions solides ZrO_2-CeO_2 aux solutions ZrO_2-CeO_2-Ce_2O_3 s'effectue par l'intermédiaire d'un domaine biphasé.

En résumé, sous l'influence de la zircone et selon les proportions de cette dernière, on note soit une forte dissociation de l'oxyde de cérium, soit au contraire la maintenance d'un état d'oxydation élevé avec prédominance de Ce^{++++}.

(*) Séance du 11 mars 1968.

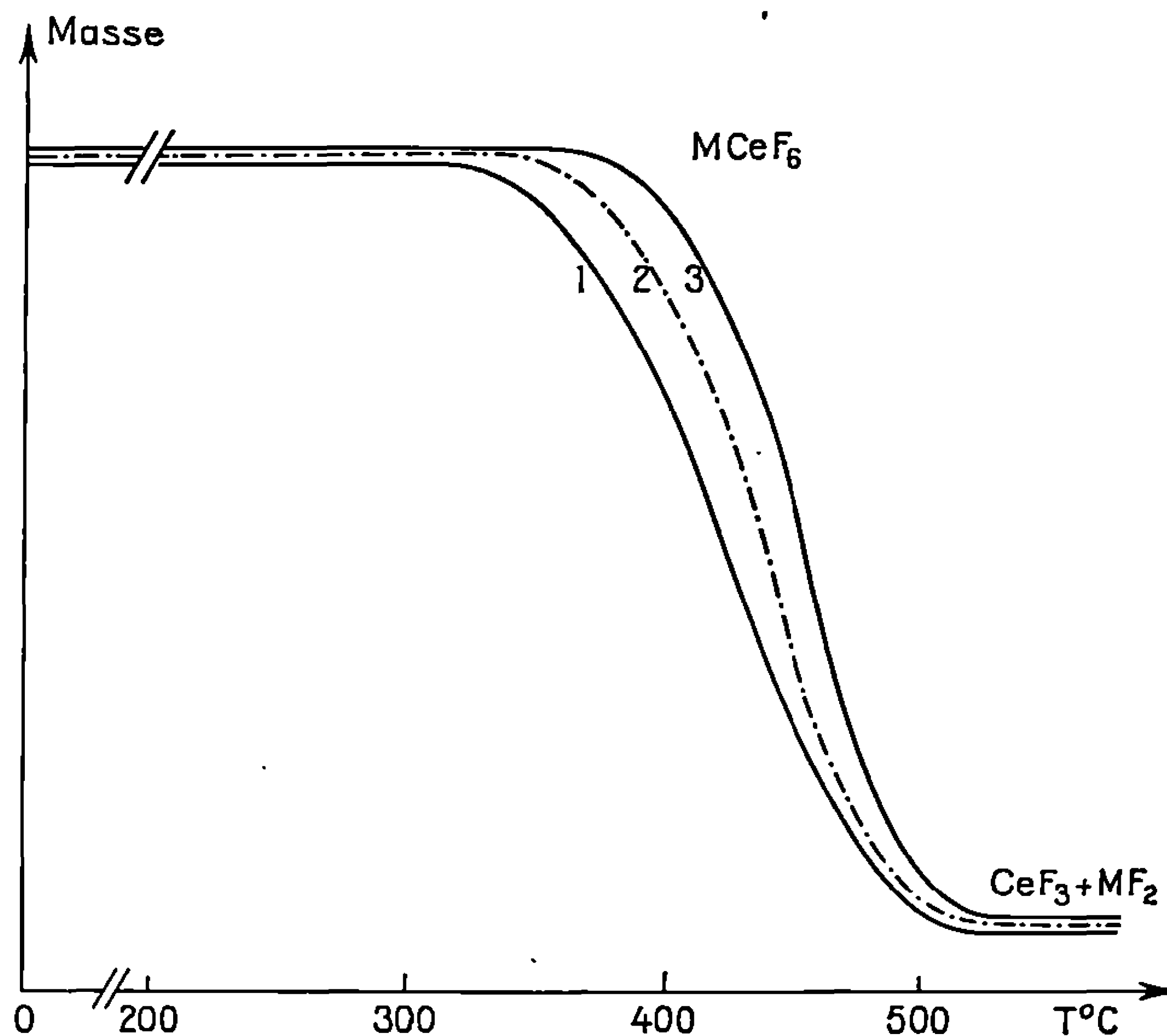
(1) L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 1930, p. 762-776.
(2) Pol Duwez et F. Odell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, n° 9, 1950, p. 274.
(3) C. F. Pal'Guev, C. N. Alyamovskii et E. S. Volchenkova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 2571-2576.
(4) E. K. Keler et A. B. Andreeva, *Ogneupory*, 28, n° 5, 1963, p. 224-231.
(5) M. Foëx, *Rev. Hautes températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 309-326.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés du type* $M_{II}CeF_6$ (M = Ca, Sr *et* Ba). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Besse** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé les composés $M_{II}CeF_6$ (M = Ca, Sr et Ba). Tous ces produits cristallisent dans le système hexagonal et ont la structure de LaF_3 de groupe spatial D^4_{6h} P $6_3/mmc$. Nous donnons les paramètres de maille pour chaque corps et étudions leur stabilité thermique.

Les composés du type $M_{II}M_{IV}F_6$ ont fait l'objet de nombreuses études notamment pour M_{IV} = Th et U [(1), (2)]. Récemment, Keller et Salzer (3) ont signalé l'existence de nombreux autres produits analogues avec M_{IV} = N*p*, P*u* ainsi que deux fluorocérates : $SrCeF_6$ et $PbCeF_6$. Notre travail, entrepris avant cette publication, confirme les résultats obtenus et étend l'étude à deux autres composés nouveaux : $CaCeF_6$ et $BaCeF_6$.



Thermogrammes des composés $MCeF_6$.
1. M = Ba; 2. M = Sr; 3. M = Ca.

La préparation par voie thermique à partir du fluorure de cérium IV et du fluorure alcalinoterreux ne donne aucun résultat, CeF_4 se décomposant dès 200°C même en atmosphère parfaitement anhydre ou sous vide.

Par contre, on peut les préparer au sein du trifluorure de brome BrF_3 à 100°C environ (température d'ébullition de BrF_3). BrF_3 sert de milieu réactionnel plutôt que de solvant car la solubilité des fluorures alcalinoterreux y est très faible (4). Les produits de départ sont le fluorure de

cérium III et les chlorures alcalinoterreux anhydres pris en quantité calculée. Le trifluorure de brome est évaporé presque jusqu'à sec, le produit obtenu, contenant de faibles quantités de BrF_3 est chauffé sous vide à 70-80°C.

Les fluorocérates obtenus sont blancs, stables à l'air, insolubles dans l'eau et les solvants organiques. Le séjour prolongé dans l'eau ou l'action de la vapeur d'eau provoque une hydrolyse.

Les diffractogrammes obtenus montrent une analogie certaine avec les composés ayant même structure que LaF_3.

Le système cristallin est donc hexagonal et les paramètres proposés sont

$$CaCeF_6 \begin{cases} a = 6{,}90 \pm 0{,}02\ \text{Å}, & d_{exp} = 5{,}00 \pm 0{,}06, \\ & d_{th} = 5{,}01, \quad Z = 3, \quad \frac{c}{a} = 1{,}027, \\ c = 7{,}09 \pm 0{,}02\ \text{Å}; & \end{cases}$$

$$BaCeF_6 \begin{cases} a = 7{,}34 \pm 0{,}02\ \text{Å}, & d_{exp} = 5{,}70 \pm 0{,}07, \\ & d_{th} = 5{,}62, \quad Z = 3, \quad \frac{c}{a} = 1{,}01, \\ c = 7{,}43 \pm 0{,}02\ \text{Å}. & \end{cases}$$

Ces paramètres sont analogues à ceux signalés pour $SrCeF_6$ (3)

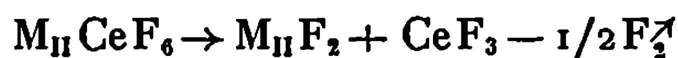
$$SrCeF_6 \begin{cases} a = 7{,}065 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad Z = 3, \quad \frac{c}{a} = 1{,}03, \\ c = 7{,}240 \pm 0{,}005\ \text{Å}. \end{cases}$$

Le tableau montre l'allure des diffractogrammes :

$CaCeF_6$.				$BaCeF_6$.			
d_{exp}.	d_{calc}.	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d_{exp}.	d_{calc}.	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
3,540	3,545	50	0 0 2	3,715	3,715	50	0 0 2
3,436	3,450	45	1 1 0	3,674	3,670	40	1 1 0
3,098	3,102	100	1 1 1	3,290	3,290	100	1 1 1
2,470	$2{,}472_5$	10	1 1 2	2,616	2,610	12	1 1 2
1,992	1,992	60	3 0 0	2,117	2,119	75	3 0 0
1,948	1,950	65	1 1 3	2,050	2,053	70	1 1 3
1,771	$1{,}773_5$	2	0 0 4	1,861	$1{,}857_5$	5	0 0 4
1,734	$1{,}736_5$	60	3 0 2	1,838	$1{,}840_5$	70	3 0 2
1,679	1,676	35	2 2 1	1,781	1,782	45	2 2 1
1,575	1,577	5	1 1 4	1,661	1,657	8	1 1 4
1,548	1,551	5	2 2 2	1,645	1,645	8	2 2 2
1,395	1,394	30	2 1 4	1,471	$1{,}469_5$	10	2 1 4
—	1,393	—	2 2 3	—	1,475	—	2 2 3
1,323	1,324	20	2 0 4	1,400	1,397	18	3 0 4
1,309	$1{,}311_5$	10	1 1 5	1,381	1,377	15	1 1 5
—	1,309	—	4 1 0	1,363	1,364	25	4 1 1
1,287	1,282	25	4 1 1				

L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la stabilité de ces produits à l'air libre. Les thermogrammes (*figure*) effectués avec une

montée linéaire de température de 60°C/h montre une décomposition des produits suivant la réaction



$$M_{II}CeF_6 \rightarrow M_{II}F_2 + CeF_3 - 1/2 F_2 \nearrow$$

Les températures de début de décomposition sont respectivement 310°C pour $BaCeF_6$, 340°C pour $SrCeF_6$ et 375°C pour $CaCeF_6$, la température correspondant au début du palier CeF_3 est sensiblement la même pour les trois fluorocérates : 515°C.

Ces résultats montrent que Ce_{IV} est plus stable dans les fluorocérates que dans CeF_4. La stabilité des produits augmente quand la taille du cation divalent diminue.

(*) Séance du 19 février 1968.

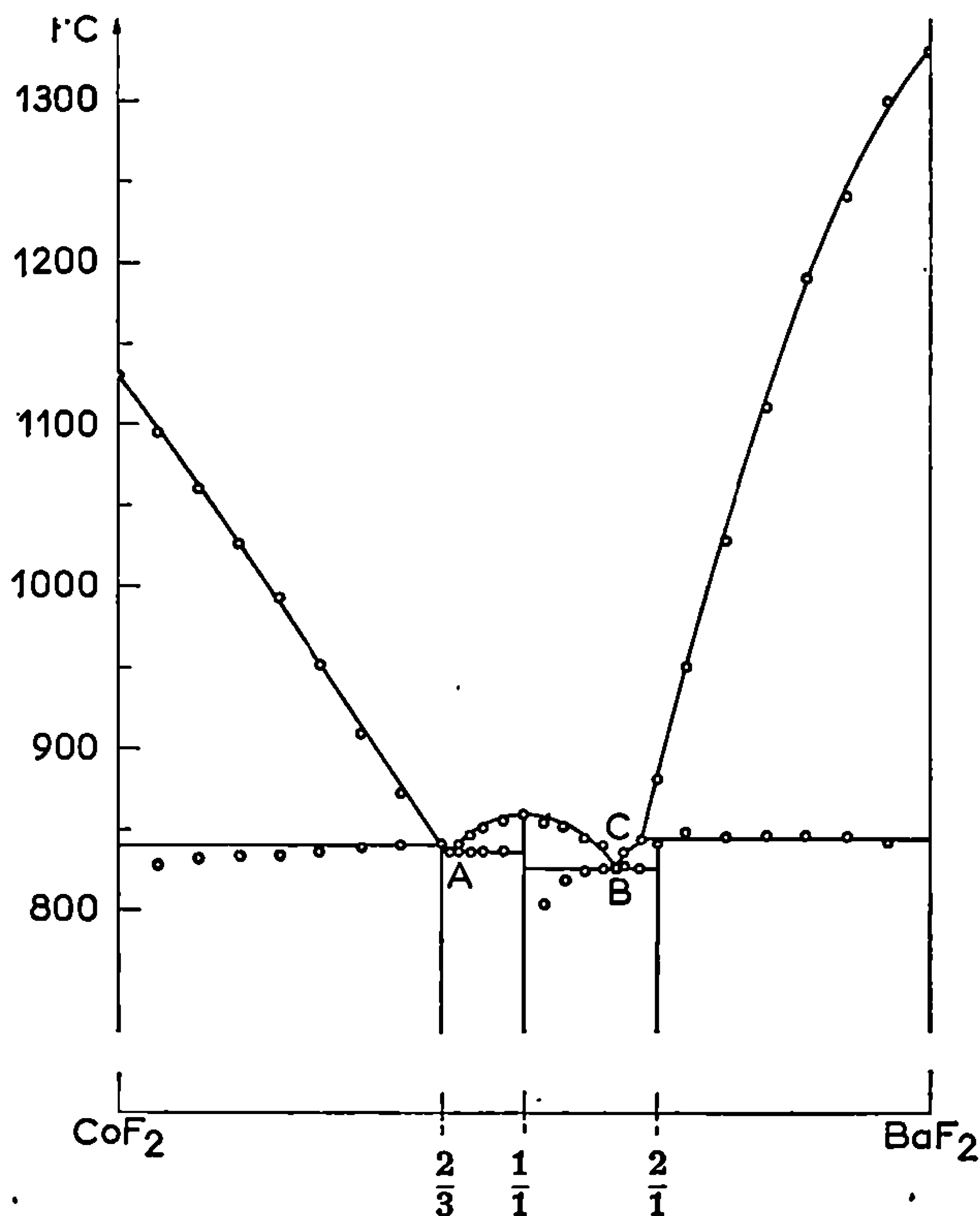
(1) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 388.
(2) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 285.
(3) C. KELLER et M. SALZER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2925.
(4) L. SHEFT, A. F. MARTIN et J. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5221.

(*Laboratoire de Chimie minérale 2,*
17, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* CoF_2-BaF_2. Note (*) de MM. **Jean-Claude Cousseins** et **Maurice Samouël**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide-solide du système CoF_2-BaF_2 montre l'existence de trois composés : $Co_3Ba_2F_{10}$, $CoBaF_4$ et $CoBa_2F_6$; les deux premiers sont nouveaux. $Co_3Ba_2F_{10}$ fond en limite de congruence à 841°; nous proposons pour ce composé une maille monoclinique. $CoBaF_4$ fond sans décomposition à 861° et est orthorhombique. $CoBa_2F_6$ se décompose par réaction péritectique à 845°.

Une étude récente ([1]) a montré l'existence du composé $CoBa_2F_6$ qui est quadratique, mais aucune étude d'ensemble n'a été faite sur le système CoF_2-BaF_2. Nous avons déterminé le diagramme des équilibres liquide-solide de ce système par analyse thermique différentielle conduite



à l'échauffement sur des mélanges préalablement recuits. CoF_2 a été préparé par action du gaz fluorhydrique à 600° sur $CoCl_2$ anhydre. Nous obtenons 1131° comme température de fusion de CoF_2.

Outre $CoBa_2F_6$, l'étude du diagramme d'équilibre de CoF_2-BaF_2 met en évidence deux autres composés : $Co_3Ba_2F_{10}$ et $CoBaF_4$. Ce dernier

TABLEAU I.

Moles BaF_2 %.	Température de fusion (°C).	
0	1131	CoF_2
40	841	$Co_3Ba_2F_{10}$
41,5	835	Eutectique A
50	861	$CoBaF_4$
61,5	825	Eutectique B
64,5	845	Péritectique C
66,6	845 (déc.)	$CoBa_2F_6$
100	1321	BaF_2

fond sans décomposition à 861°. $Co_3Ba_2F_{10}$ fond en limite de congruence et $CoBa_2F_6$ se décompose par réaction péritectique. Les principales caractéristiques de ce diagramme sont rassemblées dans le tableau I.

$Co_3Ba_2F_{10}$ et $CoBaF_4$ se forment dans l'état solide en chauffant à 800° sous argon CoF_2 et BaF_2 en proportions stœchiométriques.

$CoBaF_4$ cristallise dans le système orthorhombique avec comme paramètres :

$$a = 14,62 \text{ Å}, \quad b = 4,21 \text{ Å}, \quad c = 5,85 \text{ Å}.$$

Sa densité expérimentale, 4,98, implique 4 molécules par maille. $CoBaF_4$ est isotype de $FeBaF_4$ (2). Les règles d'existence relevées sur le diagramme de poudre sont : hkl, $h + k = 2n$ et $00l$, $l = 2n$. Elles correspondent au groupe d'espace D_2^5-C 222_1 qui avait été retenu pour $FeBaF_4$. $CoBaF_4$ est également isotype de $MnBaF_4$ et $NiBaF_4$ que nous avions préparés antérieurement (3).

$Co_3Ba_2F_{10}$ a un spectre de diffraction X très analogue à celui de $Zn_3Ba_2F_{10}$ qui est monoclinique (4). Le spectre X de $Co_3Ba_2F_{10}$ peut être indexé avec une bonne concordance en prenant une maille monoclinique voisine de celle du composé du zinc. Nous obtenons comme paramètres :

$$a = 7,75 \text{ Å}, \quad b = 6,02 \text{ Å}, \quad c = 18,54 \text{ Å}, \quad \beta = 111°8.$$

La densité expérimentale, 5,05, impose 4 molécules par maille. Les spectres de diffraction X de $CoBaF_4$ et $Co_3Ba_2F_{10}$ sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

$CoBaF_4$.				$Co_3Ba_2F_{10}$.			
d_{mes}.	d_{calc}.	*h k l*.	I.	d_{mes}.	d_{calc}.	*h k l*.	I.
4,57	4,57	2 0 1	m	8,58	8,61	0 0 2	tf
3,66	3,66	4 0 0	F	6,94	6,94	$\bar{1}$ 0 2	ttf
3,33	3,33	1 1 1	TF	5,67	5,68	0 1 1	tf
3,19	3,19	3 1 0	m	4,75	4,75	$\bar{1}$ 1 1	f
3,10	3,10	4 0 1	F	4,15	4,15	0 1 3	m
2,923	2,925	0 0 2	m	4,10	4,11	$\bar{1}$ 1 3	f
2,798	2,798	3 1 1	m	3,88	3,87	$\bar{2}$ 0 2	f
2,435	2,437	6 0 0	tf	3,47	3,47	$\bar{2}$ 0 4	f
2,371	2,371	1 1 2	m	3,24	3,24	1 1 3	TF
2,284	2,284	4 0 2	m	3,18	3,18	$\bar{2}$ 1 3	F
2,249	2,250	6 0 1	f	3,09	3,09	$\bar{1}$ 0 6	F
2,222	2,222	5 1 1	F	3,01	3,01	0 2 0	m
2,155	2,155	3 1 2	F	2,95	2,95	2 0 2	tf
2,105	2,105	0 2 0	F	2,89	2,89	2 1 1	f
1,911	1,912	2 2 1	f	2,84	2,84	0 2 2	f
1,883	1,884	2 0 3	f	2,78	2,78	$\bar{2}$ 1 5	f
1,871	1,871	7 1 0	m	2,76	2,76	$\bar{1}$ 2 2	f
1,856	1,856	5 1 2	tf	2,54	2,54	1 2 2	tf
1,824	1,824	4 2 0	f	2,500	2,503	$\bar{1}$ 2 4	m
1,757	1,757	1 1 3	m	2,468	2,467	0 2 4	tf
1,745	1,745	8 0 1	m	2,412	2,417	2 1 3	f
1,741	1,741	4 2 1	m	2,386	2,379	1 0 6	tf
1,721	1,721	4 0 3	f	2,315	2,314	$\bar{3}$ 1 1	F
1,708	1,709	0 2 2	f	2,156	2,156	$\bar{1}$ 2 6	F
1,663	1,663	3 1 3	f	2,125	2,119	3 1 1	m
1,576	1,576	7 1 2	f	2,080	2,077	0 2 6	f
1,547	1,548	4 2 2	f	2,040	2,038	$\bar{3}$ 1 7	tf
1,535	1,537	6 2 1	tf	1,992	1,994	0 3 1	tf
1,523	1,523	6 0 3	tf	1,958	1,955	$\bar{3}$ 2 2	tf
1,514	1,514	5 1 3	f	1,943	1,943	$\bar{1}$ 3 1	f
1,463	1,463	0 0 4	f	1,926	1,924	$\bar{2}$ 1 9	f
1,402	1,404	2 2 3	f	1,888	1,890	$\bar{1}$ 3 3	tf
1,356	1,358	4 0 4	tf	1,833	1,833	$\bar{1}$ 2 8	tf
1,342	1,343	8 2 1	f	1,826	1,826	3 0 4	f

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) H. G. VON SCHNERING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1.

(2) R. DE PAPE et J. RAVEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3283.

(3) J.-C. COUSSEINS et M. SAMOUËL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1121.

(4) H. G. VON SCHNERING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 13.

(*Sorbonne, Chaire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et quelques propriétés de deux nouveaux pyrophosphates de potassium* $K_3H_5(P_2O_7)_2$ *et* $K_4H_8(P_2O_7)_3$. Note (*) de M. **Gérard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

Les deux nouveaux phosphates sont préparés en milieu alcoolique. Ils sont caractérisés par radiocristallographie et par spectrographie infrarouge. Leur comportement thermique, hydrolyse ou condensation, est étudié.

Lors de la mise au point d'une méthode de préparation du sel $KH_3P_2O_7$, H_2O, par action de l'acide $H_4P_2O_7$ en solution organique sur une solution aqueuse de pyrophosphate dipotassique $K_2H_2P_2O_7$, il est apparu que d'autres pyrophosphates intermédiaires, entre le sel dipotassique et le sel monopotassique, pouvaient se former [1]. Nous en avons isolé deux :

I : $K_3H_5(P_2O_7)_2$;

II : $K_4H_8(P_2O_7)_3$

en opérant comme suit :

A une solution d'acide pyrophosphorique $H_4P_2O_7$ dans l'alcool à 0°C (environ 18 g/l) nous ajoutons une solution de potasse dans l'eau (2,5 g/l) de sorte que la quantité d'acide soit en excès par rapport à la composition des sels. Si l'agitation est suffisante, la précipitation est quasi instantanée. Le solide est essoré sur verre fritté, lavé plusieurs fois à l'alcool et séché en dessiccateur sous vide.

Avec l'alcool éthylique on obtient le composé (I), le composé (II) avec l'alcool méthylique. Les tests qualitatifs et la chromatographie révèlent la présence d'anions $P_2O_7^{4-}$ seuls. Les dosages acidimétriques après dilution dans l'eau fournissent des courbes de titrage présentant deux points équivalents à pH 4,5 et 10,5. Les rapports des volumes de solution alcaline versés sont respectivement de 1/4 et 1/3 en accord avec les formules (I) et (II). Le dosage du potassium donne les résultats suivants :

		$K_2H_2P_2O_7$.	$K_3H_5(P_2O_7)_2$.	$K_4H_8(P_2O_7)_3$.	$KH_3P_2O_7$.
% K_2O	calculé.....	37,06	29,61	27,45	22,16
	trouvé......	–	29,69	27,25	–
			29,65	27,60	–

De plus, ces composés possèdent chacun un diagramme Debye-Scherrer qui lui est propre. Voici les distances réticulaires en angströms, avec les intensités relatives des principales raies qui les caractérisent (diffractomètre à compteur avec le rayonnement K_α du cuivre).

$K_3H_5(P_2O_7)_2$: 6,75 (10), 5,46 (40), 4,86 (15), 4,49 (30), 4,03 (10), 4,02 (25), 3,74 (5), 3,47 (100), 3,37 (60), 3,25 (50), 3,21 (60), 3,09 (10), 3,03 (70), 3,015 (70), 2,919 (15), 2,882 (20), 2,575 (10), 2,489 (20), 2,406 (10), 2,336 (10), 2,342 (10), 2,312 (15), 2,226 (10), 2,244 (15), 2,194 (10), 1,975 (15), 1,971 (10).

$K_4H_8(P_2O_7)_3$: 8,80 (40), 6,60 (5), 6,32 (7), 5,71 (10), 5,24 (45), 4,48 (30), 4,24 (5), 3,94 (40), 3,79 (10), 3,78 (15), 3,69 (35), 3,63 (5), 3,61 (5), 3,57 (45), 3,40 (40), 3,37 (5), 3,26 (2), 3,14 (15), 3,10 (35), 3,07 (2), 2,94 (100), 2,85 (20), 2,83 (5), 2,79 (10), 2,763 (5), 2,622 (10), 2,427 (10), 2,414 (10), 2,375 (5), 2,359 (5), 2,311 (5), 2,274 (5), 2,209 (5), 2,149 (5), 1,998 (5), 1,849 (5), 1,809 (5).

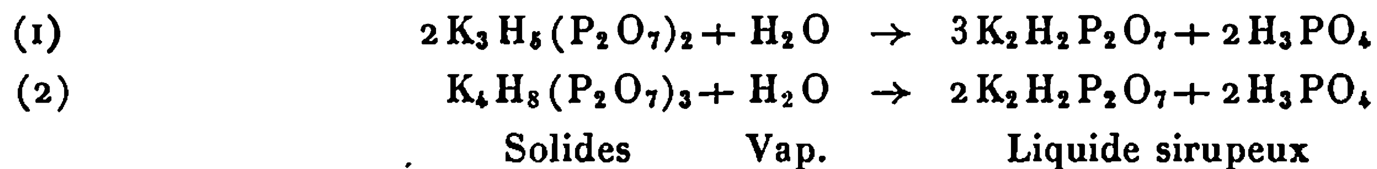
Des échantillons de ces composés ont été soumis à un examen spectroscopique infrarouge. Le tableau indique la position des principaux maximums et les attributions possibles.

Fréquences (cm⁻¹).		
$K_3H_5(P_2O_7)_2$.	$K_4H_8(P_2O_7)_3$.	Attribution.
2 880 2 380 1 630	2 700 2 300 1 700	ν_{OH}
1 310 1265	1 300	δ_{POH}
1 197 1 100 ep	1 215 1 180 1 120	$\nu_{as\,PO_3}$
1 050	1 050	$\nu_{s\,PO_3}$
960 900	960 915	$\nu_{POH} + \nu_{as\,POP}$
710	720	ν_{sPOP}
568	575 ep	$\nu_{as\,PO_3}$
535		
492 475 450	500	$\delta_{s\,PO_3}$

Ces spectres sont semblables à celui du pyrophosphate dipotassique $K_2H_2P_2O_7$. On ne distingue qu'un déplacement léger de la bande correspondant au mode $\nu_{s\,P-O-P}$: 700 cm^{-1} ($K_2H_2P_2O_7$), 710 cm^{-1} (I), 720 cm^{-1} (II).

Leur comportement thermique peut être considéré comme intermédiaire entre celui du pyrophosphate dipotassique et du pyrophosphate monopotassique. Comme pour ce dernier, la décomposition n'intervient pas avant la fusion, respectivement vers 180°C (I) et 125°C (II). La condensation avec dégagement de vapeur d'eau s'effectue progressivement au-dessus de ces températures. Elle est plus lente dans le cas du sel le plus « acide » (II), bien qu'elle ait débuté à une température plus basse. A 500°C la perte de poids correspond au départ de toute l'eau de constitution. Après trempe, le produit de pyrolyse a l'aspect d'un verre; il décrépite en se dissolvant lentement dans l'eau. La dissolution n'est jamais totale; elle laisse un résidu de polyphosphate de potassium. L'analyse chromatographique de la solution révèle la présence d'ions mono, di, tri et polyphosphoriques.

A 100°C et en présence de vapeur d'eau les composés (I) et (II) subissent une hydrolyse qui les transforme en un liquide sirupeux. Au bout d'un certain temps la fixation d'eau se ralentit nettement. Alors le gain de poids et l'analyse potentiométrique de l'échantillon mis en solution permettent d'admettre les réactions :



(1) $2\,K_3H_5(P_2O_7)_2 + H_2O \rightarrow 3\,K_2H_2P_2O_7 + 2\,H_3PO_4$

(2) $K_4H_8(P_2O_7)_3 + H_2O \rightarrow 2\,K_2H_2P_2O_7 + 2\,H_3PO_4$

Solides Vap. Liquide sirupeux

On se trouve en effet en présence d'ions ortho et pyrophosphoriques dans le rapport indiqué par les schémas (1) et (2).

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) G. Brun, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 888.

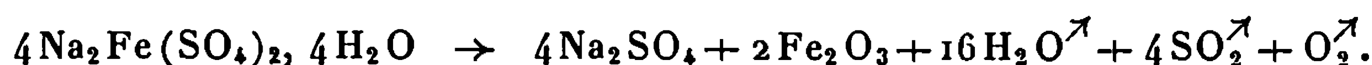
(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Thermolyse du sel double* $Na_2Fe(SO_4)_2$, $4H_2O$. *Existence d'une espèce cristalline de formule* $Na_2Fe^{3+}_xFe^{2+}_{1-x}(SO_4)_2(OH)_x$. Note (*) de M. **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Par thermolyse à l'air, $Na_2Fe(SO_4)_2$, $4H_2O$ donne un sel double de formule $Na_2Fe^{3+}_xFe^{2+}_{1-x}(SO_4)_2(OH)_x$. Sous azote, le tétrahydrate donne successivement $Na_2Fe(SO_4)_2H_2O$ et $Na_2Fe(SO_4)_2$. Dans tous les cas, y compris sous vide entretenu, le résidu est un mélange de Na_2SO_4 et α-Fe_2O_3.

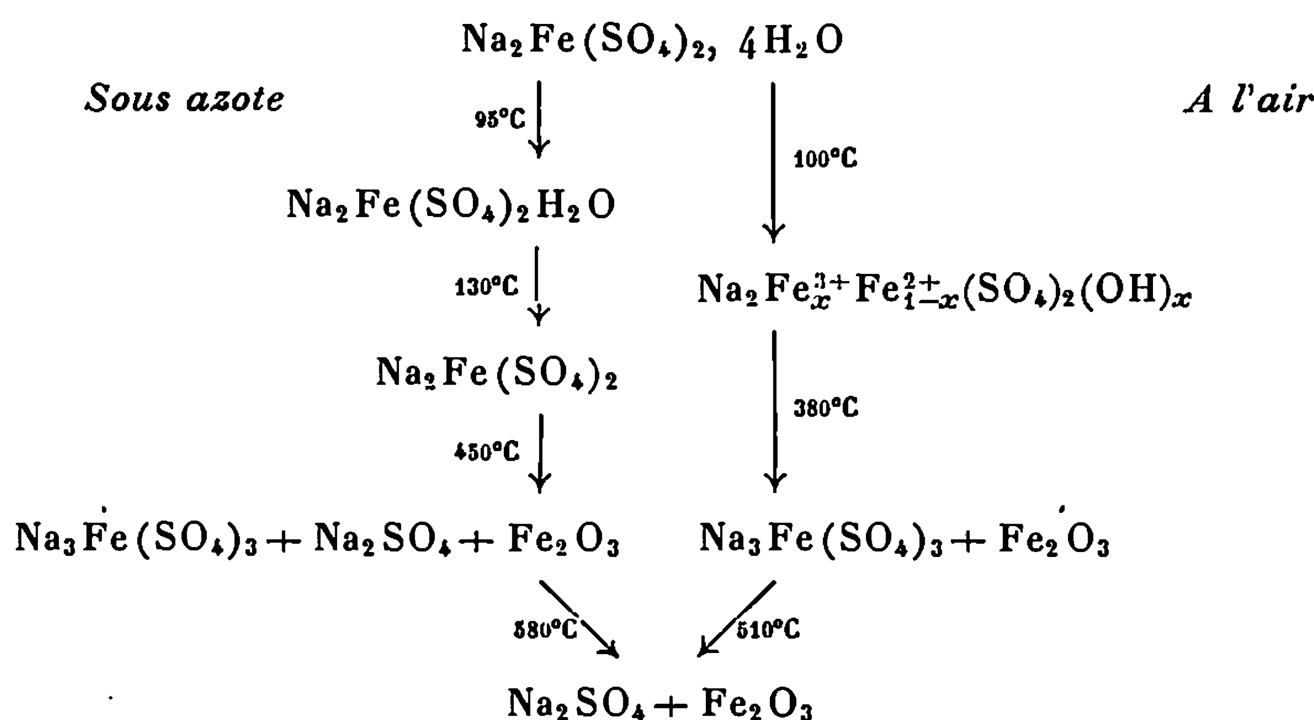
Dans la série des sels doubles $Na_2M_{II}(SO_4)_2$, $4H_2O$, celui pour lequel M_{II} = Fe est l'un des moins connus. Nous avons étudié sa pyrolyse à la thermobalance avec une montée de température de 10°C/h, et en contrôlant les phases solides par diffraction X et analyse chimique. Son comportement thermique diffère notablement suivant qu'on opère sous vide, sous atmosphère d'azote ou à l'air. Mais dans tous les cas le résidu de pyrolyse est un mélange de sulfate disodique Na_2SO_4 et d'oxyde de fer α-Fe_2O_3.

Sous vide entretenu (10^{-5} mm de mercure) le composé $Na_2Fe(SO_4)_2$, $4H_2O$ perd son eau dès 45°C et donne le sel double anhydre $Na_2Fe(SO_4)_2$ dont la cristallinité n'est satisfaisante qu'au-dessus de 250°C et qui se décompose à son tour au-dessus de 350°C. Pondéralement, la réaction suivante est vérifiée :



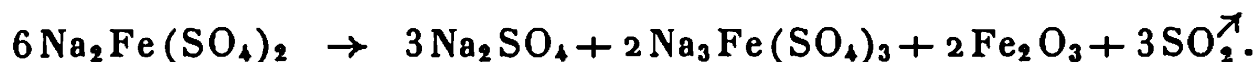
$$4Na_2Fe(SO_4)_2, 4H_2O \rightarrow 4Na_2SO_4 + 2Fe_2O_3 + 16H_2O\nearrow + 4SO_2\nearrow + O_2\nearrow.$$

La thermolyse sous azote et à l'air, respectivement, se schématise comme suit :



Sous azote, on peut isoler un sel double monohydraté et un sel double anhydre isotypes respectivement de $Na_2Co(SO_4)_2$, H_2O et $Na_2Co(SO_4)_2$ déjà étudiés ([1]). Avant d'arriver au résidu final au-dessus de 610°C, on

observe un palier de poids constant entre 550 et 580°C, correspondant à un mélange de $Na_3Fe(SO_4)_3$, Fe_2O_3 et Na_2SO_4. A partir du sel double anhydre, la réaction s'écrit :



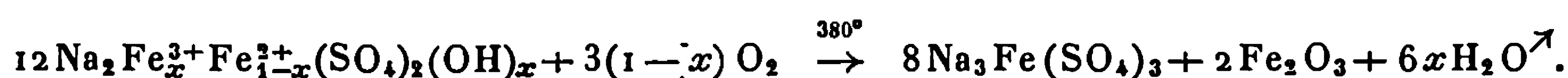
$$6\,Na_2Fe(SO_4)_2 \rightarrow 3\,Na_2SO_4 + 2\,Na_3Fe(SO_4)_3 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,SO_2\nearrow.$$

La perte de poids calculée est de 10,88 %, la perte enregistrée oscille entre 10,7 et 10,9 %.

A l'air, l'hydrate $Na_2Fe(SO_4)_2, 4H_2O$ perd son eau dès 100°C. Entre 190 et 380°C, on observe, sur les thermogrammes, un palier de poids constant. La perte de poids enregistrée jusqu'à ce palier varie d'un essai à l'autre; elle est comprise entre 3,3 et 3,6 moles d'eau par mole de sel tétrahydraté initial. Le produit ainsi formé, de couleur rouille, très peu soluble dans l'eau, possède un diagramme Debye-Scherrer qui lui est propre. Il ne renferme aucune raie des sulfates composants, ni des sulfates simples ou doubles connus renfermant le fer sous forme divalente ou trivalente.

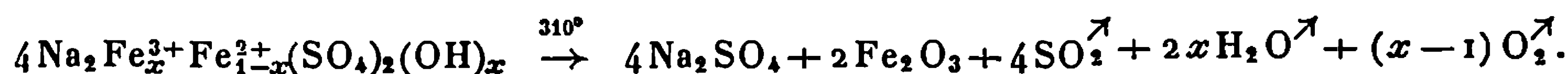
Les spectres d'absorption infrarouge de ce composé et de la sidéronatrite anhydre [sel double de formule $Na_2Fe(SO_4)_2OH$] présentent une bande triangulaire vers 3 470 cm^{-1} qui semble devoir être celle d'un groupement OH. L'analyse chimique y révèle la présence de Fe^{3+} et Fe^{2+}. Les pertes de poids pratique et théorique d'échantillons de cette nouvelle phase chauffés à l'air ou sous vide, et le contrôle des phases résiduelles par diffraction X, permettent d'envisager les réactions suivantes :

A l'air :



$$12\,Na_2Fe^{3+}_xFe^{2+}_{1-x}(SO_4)_2(OH)_x + 3(1-x)\,O_2 \xrightarrow{380°} 8\,Na_3Fe(SO_4)_3 + 2\,Fe_2O_3 + 6x\,H_2O\nearrow.$$

Sous vide :



$$4\,Na_2Fe^{3+}_xFe^{2+}_{1-x}(SO_4)_2(OH)_x \xrightarrow{310°} 4\,Na_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2\nearrow + 2x\,H_2O\nearrow + (x-1)\,O_2\nearrow.$$

La formule attribuée à ce composé renfermant le fer à deux degrés d'oxydation Fe^{2+}, Fe^{3+} et un groupement OH est donc :



$$Na_2Fe^{3+}_xFe^{2+}_{1-x}(SO_4)_2(OH)_x \quad (0,7 > x > 0,4).$$

Alors que sous azote, la thermolyse de $Na_2Fe(SO_4)_2, 4H_2O$ conduit à un sel double monohydraté $Na_2Fe(SO_4)_2, H_2O$ et à un sel double anhydre $Na_2Fe(SO_4)_2$, à l'air dès 100°C il y a oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de déshydratation et apparition concomitante de groupement hydroxyle.

Diagrammes Debye-Scherrer (distances interréticulaires et intensités relatives correspondantes) :

$Na_2Fe(SO_4)_2, 4H_2O$: 6,59 (8); 5,49 (10); 4,57 (55); 4,45 (45); 4,27 (30); 4,00 (15); 3,79 (15); 3,35 (20); 3,29 (100), 3,25 (20); 3,08 (10); 2,96 (15); 2,74 (10); 2,700 (20); 2,669 (5); 2,655 (25); 2,628 (5); 2,594 (15); 2,435 (5); 2,300 (10); 2,293 (10); 2,281 (5); 2,179 (5); 2,125 (10); 2,105 (10); 2,029 (5), 1,971 (5); ....

$Na_2Fe(SO_4)_2, H_2O$: 7,55 (5); 6,60 (10); 6,32 (10); 5,27 (15); 4,79 (20); 4,57 (30); 3,79 (15); 3,42 (100); 3,28 (20); 3,09 (75); 2,95 (15); 2,91 (25); 2,82 (15); 2,57 (30); 2,519 (30); 2,209 (5); 2,164 (15); 2,092 (10); 2,074 (15); ....

$Na_2Fe(SO_4)_2$: 6,41 (30); 5,74 (95); 4,00 (5); 3,91 (5); 3,64 (20); 3,57 (20); 3,43 (15); 3,19 (15); 3,10 (90); 2,97 (50); 2,93 (30); 2,89 (5); 2,85 (60); 2,794 (100); 2,720 (15); 2,672 (5); 2,649 (10); 2,604 (10); 2,590 (10); 2,561 (25); 2,540 (20); 2,365 (15); 2,241 (5); 2,209 (5); 2,164 (5); 2,129 (10); 2,004 (5); ....

$Na_2Fe^{3+}_xFe^{2+}_{1-x}(SO_4)_2(OH)_x$: 5,82 (60); 4,76 (80); 4,02 (80); 3,58 (45); 3,42 (65); 3,26 (100); 3,21 (90); 3,10 (75); 2,97 (40); 2,92 (55); 2,83 (40); 2,58 (45); 2,47 (40); 2,371 (20); 2,290 (20); 2,230 (25); 2,164 (20); 2,115 (15); 2,043 (15); 2,000 (20); 1,850 (20); 1,829 (20).

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) L. Cot et P. Conquet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1294.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénylation radicalaire des monométhyl-pyridines et des diméthyl-2.4 et 2.6 pyridines par les peroxydes de benzoyle para-substitués* [1]. Note [*] de MM. **Gaston Vernin** et **Henri J. M. Dou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats présentés dans cette Note concernent la phénylation radicalaire des monométhyl-pyridines et des diméthyl-2.4 et 2.6 pyridines par les peroxydes de paranitro et de parabromobenzoyle, en milieu neutre et acide.

Nous y étudions l'influence de ces radicaux para substitués considérés comme électrophiles, sur la répartion des isomères phénylés aux différentes positions.

1. Discussion. — Dans le cas des méthyl et diméthyl-pyridines, l'introduction des groupements méthyle augmente la densité électronique des positions adjacentes sans apporter d'encombrement stérique important. La réactivité de la position -3 passe ainsi de 27 % pour la pyridine, à 32 % pour la méthyl-2 pyridine, à 42 % pour la lutidine-2.6 et à 45 % pour la lutidine-2.4 [9].

D'une façon générale, on devrait observer en milieu neutre avec les radicaux p-$BrC_6H_4^{\cdot}$ et p-$NO_2C_6H_4^{\cdot}$ une augmentation de la réactivité des positions -3 et -5 à plus forte densité électronique et une diminution sensible du pourcentage en isomère phénylé aux positions -2, -4 et -6, ce qui n'est pas toujours le cas.

Comme en série thiazolique, on observe, en milieu acide acétique, une réactivité accrue par rapport au milieu neutre, des positions adjacentes à l'atome d'azote en -2 ou en -6 ou encore en -2.6. L'augmentation correspondante du pourcentage d'isomère phénylé non substitué à la position -6 est d'environ 8 à 9 % pour la méthyl-2 pyridine, 6 % pour la méthyl-3 pyridine et 17 % pour la diméthyl-2.4 pyridine.

Cette différence de réactivité est toutefois moins sensible avec les radicaux parabromophényle lorsque le substrat est la méthyl-4 pyridine, ce qu'on peut expliquer par une compensation entre l'augmentation de valence libre en -2 et l'augmentation de la densité électronique en -3.

Dans le cas des radicaux paranitrophényle étant donné la moins grande réactivité de ces radicaux ou leur plus grande stabilité, ils ont tendance à se fixer à la position où la valence libre est la plus grande.

Ces résultats suggèrent les considérations suivantes : lorsqu'on considère le radical phényle [9], la réactivité de la molécule est décrite par les valences libres F ou les énergies de polarisation radicalaire E (cas d'un radical neutre). Avec les radicaux électrophiles (p-$BrC_6H_4^{\cdot}$ ou p-$NO_2C_6H_4^{\cdot}$) ou les radicaux nucléophiles (p-$CH_3OC_6H_4^{\cdot}$ ou p-$CH_3C_6H_4^{\cdot}$), la réactivité du substrat est régie à la fois par des valences libres et les énergies de polarisation radicalaire et par les densités électroniques des différents sommets de la molécule.

TABLEAU I.

Pourcentage en isomères phénylés dans de la phénylation radicalaire de la pyridine et des alcoyl-pyridines par les peroxydes de benzoyle parasubstitués à 115°C.

Substrat pyridinique.	Radicaux.	Milieu.	Pourcentage en isomères phénylés aux positions nucléaires.		
			-2.	-3.	-4.
Pyridine	p-$BrC_6H_4^{\bullet}$	Neutre	60	40 (-3 + -4)	–
		Litt. (³)	53,3	33,4	13,3
		Acide acétique	66,5	33,5 (-3 + -4)	–
	p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	62	38 (-3 + -4)	–
		Litt. (³)	44,6	42,7	12,9
		Acide acétique	68	32 (-3 + -4)	–
			-3.	-4 + -5.	-6.
Méthyl-2 pyridine	p-$BrC_6H_4^{\bullet}$	Neutre	33 ± 2	36 ± 2	31 ± 1
		Acide acétique	26,5 ± 1,5	33 ± 2	39,5 ± 2
	p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	32 ± 2	40 ± 2	28 ± 2
		Acide acétique	25 ± 1,5	37 ± 2	38 ± 2
			-2 + -6.		-3 + -5.
Méthyl-4 pyridine	p-$BrC_6H_4^{\bullet}$	Neutre	63,5 ± 1,5		36,5 ± 1,5
		Acide acétique	63,5 ± 1,5		36,5 ± 1,5
	p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	72 ± 1		28 ± 1
		Acide acétique	81,5 ± 1,5		18,5 ± 1,5
			-2.	-4 et -5.	-6.
Méthyl-3 pyridine	p-$BrC_6H_4^{\bullet}$	Neutre	46 ± 2	36 ± 1,5	18 ± 1
		Acide acétique	50 ± 1,5	31 ± 1,5	18,5 ± 1
	p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	58 (-2 + -6)	42	
		Acide acétique	60 (-2 + -6)	40	
			-3.	-5.	-6.
Lutidine-2.4	p-$BrC_6H_4^{\bullet}$	Neutre	42 ± 2	40 ± 2	18 ± 2
		Acide acétique	37 ± 1	39 ± 1,5	24 ± 2
	p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	66 ± 2	22 ± 1	12 ± 2
		Acide acétique	62 ± 2	21 ± 1	17 ± 2
			-3.		-4.
Lutidine-2.6	p-$BrC_6H_4^{\bullet}$	Neutre	85 ±	–	15 ± 2
		Acide acétique	60 ± 2,5	–	40 ± 2,5
	p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	90 ± 2	–	10 ± 2
		Acide acétique	75,5 ± 2	–	24,5 ± 2

Quand les valences libres de ces différents sommets sont assez voisines (cas d'une molécule neutre), l'effet dû aux charges est maximal.

Si, au contraire, les différences entre les valences libres des divers sommets de la molécule sont importantes, cas de l'acide conjugué, ce sont alors les valences libres qui déterminent le pourcentage de substitution.

Les différences observées entre nos propres résultats et ceux d'Abramovitch et Saha [(³), (⁴)], dans le cas de la pyridine réagissant

avec les radicaux parasubstitués et, en particulier, avec le radical p-$NO_2C_6H_4^{\cdot}$, peuvent être attribuées, d'une part à une différence de mécanisme dépendant de la source de radicaux utilisés, comme cela a été prouvé ([8]) et, d'autre part, à une différence de mode opératoire.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le mode opératoire de phénylation des substrats pyridiniques par les peroxydes de benzoyle parasubstitués est identique à celui décrit précédemment en série thiazolique ([2]). Étant donné la faible volatilité des isomères phénylés obtenus dans ces réactions, les analyses chromatographiques ont été effectuées sur une colonne de silicone « S. E. 30 » D. M. C. S. de 1,5 m de long, à 5 % sur « chromosorb W » 60/80 à 210 et à 220°.

(*) Séance du 4 mars 1968.
([1]) Cette étude a été réalisée avec la collaboration de Mme G. VERNIN.

([2]) G. VERNIN, H. J. M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 336.
([3]) M. SAHA, *Thèses Sciences*, Université de Saskatchewan, Inde, 1965.
([4]) R. A. ABRAMOVITCH et J. G. SAHA, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2175.
([5]) Mme J. M. BONNIER, J. COURT et M. GELUS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 262.
([6]) H. J. M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 687.
([7]) I. M. HEILBRON, D. H. HEY et R. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 113.
([8]) G. VERNIN, *Thèses Sciences*, Marseille, 1968.
([9]) G. VERNIN, H. J. M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1762.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude conformationnelle en série cyclobutanique. Acides t-butyl-2 et 3 cyclobutanecarboxyliques et t-butyl-2 et 3 cyclobutanones.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Joseph Boussinesq, Jean-Pierre Girard** et **Jean-Claude Rossi**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse des *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanones est décrite à partir des acides *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanecarboxyliques. L'étude conformationnelle de ces acides est basée sur l'équilibration en milieu alcalin et sur l'étude R. M. N. de leurs esters méthyliques. Les résultats sont en faveur d'une conformation plissée pour ces composés cyclobutaniques.

Plusieurs auteurs [(1), (2)], s'appuyant sur la non-planéité du cyclobutane, admettent pour les protons du cycle, des positions axiales ou équatoriales analogues à celles du cyclohexane. Cependant, peu de travaux concernent les dérivés du cyclobutane [(3), (4)].

Dans le but d'examiner certains dérivés, tels que les *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanols et cyclobutylamines, nous avons réalisé la synthèse des *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanones à partir des acides *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanecarboxyliques.

1° Les acides *t*-butyl-2 cyclobutanecarboxylique *trans* (II), *t*-butyl-3 cyclobutanecarboxyliques *cis* (III) et *trans* (IV) sont obtenus en mélange par action de l'anhydride sélénieux et du peroxyde d'hydrogène sur la *t*-butyl-3 cyclopentanone [(1), (5)].

Les spectres de R. M. N. des esters méthyliques des acides (III) et (IV) ($CDCl_3$, T. M. S. référence interne) sont les suivants :

ester (III) : singulet à $0{,}82.10^{-6}$ (9H), multiplet centré à $2{,}09.10^{-6}$ (5H), multiplet centré à $2{,}80.10^{-6}$ (1H), singulet à $3{,}64.10^{-6}$ (3H);

ester (IV) : singulet à $0{,}82.10^{-6}$ (9H), multiplet centré à $2{,}15.10^{-6}$ (5H), multiplet centré à $2{,}85.10^{-6}$ (1H), singulet à $3{,}69.10^{-6}$ (3H) (9).

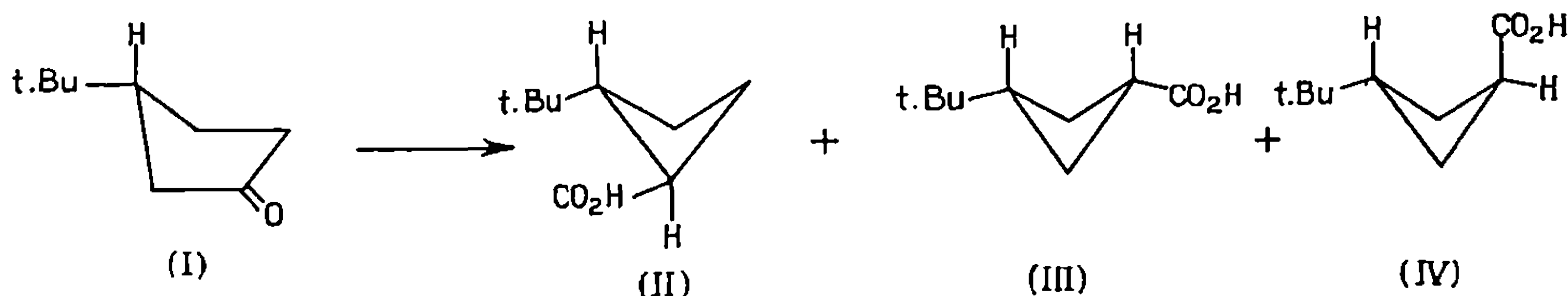
Comme pour le cyclohexane, où il a été démontré que les protons équatoriaux sont plus déblindés que les protons axiaux (6), nous observons pour l'ester *trans* (IV) un proton équatorial à $2{,}85.10^{-6}$ et pour l'ester *cis* (III) un proton axial à $2{,}80.10^{-6}$.

Ces résultats sont en faveur d'une structure plissée pour ces composés.

Les temps de rétention des esters méthyliques des acides (II), (III) et (IV) en C. P. P. V. (appareil « Aerograph » A 600; température des colonnes : 100°; gaz vecteur : azote; débit : 20 ml/mn) sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Esters.	Colonne « SE 52 » (10' × 1/8").	Colonne « CARB 20 M » (10' × 1/8").
(II)............	8 mn 40 s	17 mn
(III)...........	10 mn	16 mn 20 s
(IV)...........	11 mn 20 s	17 mn 40 s

La C. P. P. V. préparative (« Aerograph » A 700) permet d'obtenir ces esters à l'état pur.



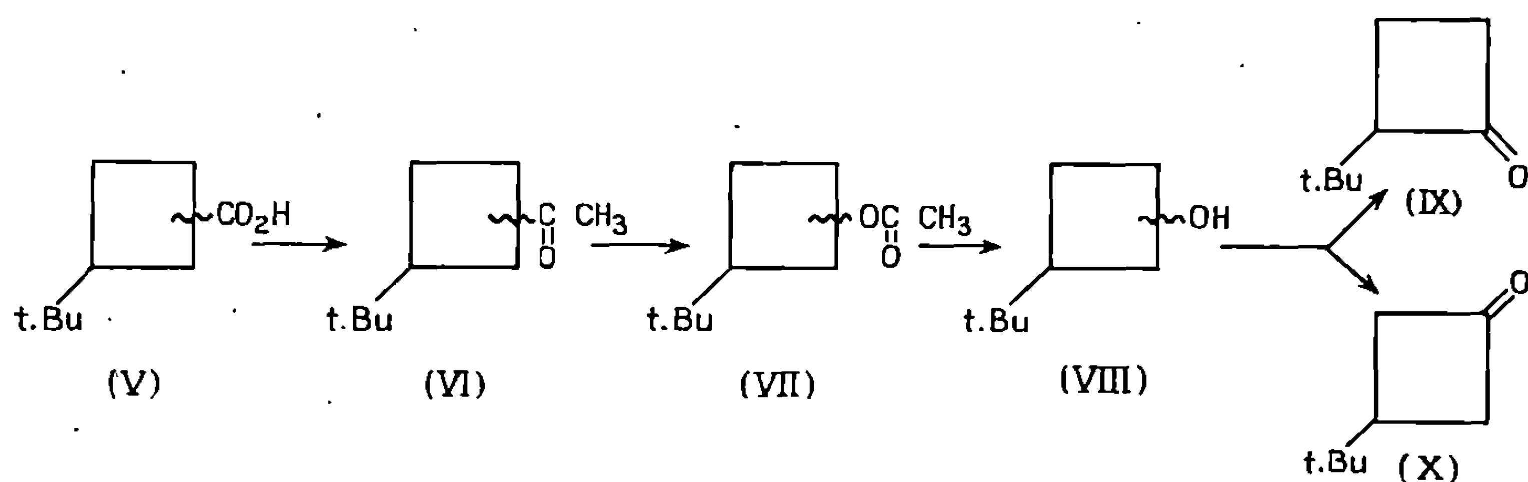
Les esters (II), (III) et (IV) ont alors été épimérisés au moyen du méthoxyde de sodium dans le méthanol à 65°. L'analyse C. P. P. V. montre que l'ester *trans* en position 2 (II) s'épimérise en isomère *cis* dans la proportion de 15 %, tandis que l'un ou l'autre des esters en position 3 [(III) ou (IV)] donne naissance au même mélange équilibré comprenant 68 % de *cis* (III) et 32 % de *trans* (IV).

A l'équilibre, l'isomère *trans* prédomine pour la position 2, tandis que l'isomère *cis* est majoritaire en position 3, comme l'avait d'ailleurs observé Allinger pour les méthyl-3 cyclobutanecarboxylates de méthyle ([3]).

La différence d'énergie libre à 65° est de 1,11 ± 0,02 kcal/mole pour les esters en position 2 et de 0,49 ± 0,02 kcal/mole pour les esters en position 3.

Pour la position 3, la plus grande stabilité thermodynamique de l'isomère *cis* s'accorde avec la conformation proposée (III). Toutefois, il semble qu'on doive admettre pour l'isomère *trans* (IV), qui subit des interactions 1, 3, une conformation correspondant à un angle dièdre plus ouvert.

2° Les *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanones ont été obtenues à partir des acides *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanecarboxyliques par une suite de réactions stéréospécifiques dont nous schématisons le processus :



Le mélange d'acides (V) traité par le méthyllithium donne naissance aux méthylcétones (VI). Ces cétones sont ensuite dégradées en alcools par une transposition de Bayer-Villiger. Leurs acétates (VII) sont hydrogénolysés par l'aluminohydrure de lithium en alcools (VIII). Ces alcools (VIII) sont ensuite oxydés en cétones (IX) et (X) par l'anhydride

chromique dans la pyridine ou par le tétroxyde de ruthénium ([7]) avec des rendements respectifs de 75 et 80 %.

Les cétones (IX) et (X) sont ensuite séparées par C. P. P. V. préparative (colonne CARB 20 M 10′×3/8″; $t = 100^o$; gaz vecteur : hydrogène; débit : 150 ml/mn).

t-butyl-2 cyclobutanone (IX) : Ses caractéristiques sont identiques à celles décrites par Conia ([8]) : spectre infrarouge : 2 960, 2 905, 2 870, 1777, 1471, 1390, 1362, 1290, 1248, 1225, 1192, 1075, 1005 et 910 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : un singulet à $0{,}93.10^{-6}$ (9H), deux multiplets entre 1,5 et $3{,}25.10^{-6}$ (5H); dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 153°.

t-butyl-3 cyclobutanone (X) : Spectre infrarouge : 2 960, 2 905, 2 870, 1778, 1472, 1390, 1362, 1260, 1205, 1168, 1105 et 1030 cm^{-1}; spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 281$ mμ (27); spectre de R. M. N. : un singulet à $0{,}96.10^{-6}$ (9 H), deux multiplets entre $1{,}70.10^{-6}$ et $2{,}96.10^{-6}$ (5 H); dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 160°; spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{HCCl_3} = 362$ mμ (20 660).

L'étude des alcools *t*-butyl-2 et 3 cyclobutaniques fera l'objet de la prochaine Note.

(*) Séance du 19 février 1968.

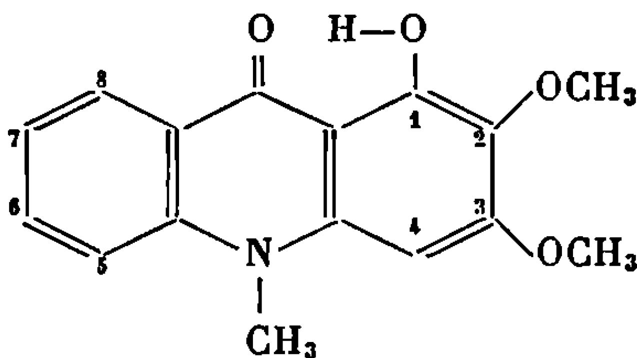
([1]) W. G. Rothschild et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 41, 1963, p. 2951.
([2]) J. B. Lambert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3884.
([3]) N. L. Allinger et L. A. Tushaus, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1955.
([4]) I. Lillien et R. A. Doughty, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3321.
([5]) R. Granger, J. Boussinesq, J. P. Girard et J. C. Rossi, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 578.
([6]) E. L. Eliel et M. H. Giani, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 97.
([7]) J. A. Caputo et R. Fuchs, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4729.
([8]) J. M. Conia et J. Salaun, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2747.
([9]) Ces valeurs corrigent une erreur de transcription dans ([5]).

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,*
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie et Institut de Pharmacie industrielle,
2, avenue Charles-Flahaut, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des alcaloïdes de* Fagara Leprieurii, *Engl. Sur la présence d'un alcaloïde du groupe de l'acridone dans* Fagara Leprieurii. Note (*) de MM. **Léon Fonzes** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

Au cours de l'étude des alcaloïdes de *Fagara Leprieurii*, Engl. dont plusieurs ont été isolés et sont actuellement à l'étude, nous avons pu séparer un alcaloïde du groupe de l'acridone et dont la structure a pu être déterminée comme étant celle de l'hydroxy-1 diméthoxy-2.3 N-méthylacridone.

Après extraction au méthanol des écorces de *Fagara Leprieurii*, Engl., dissolution des alcaloïdes totaux dans l'acide chlorhydrique à 5 % et extraction au benzène des chlorhydrates, les solutions benzéniques laissent cristalliser un solide jaune vif. Le spectre ultraviolet avec les maximums à 271 nm (ε 56 000) et 398 nm (ε 7 410) est caractéristique des alcaloïdes du groupe de l'acridone. L'analyse pondérale conduit à lui attribuer la formule brute $C_{16}H_{15}O_4N$ (trouvé %, C 67,54; H 5,30; O 22,37; N 4,91). Le point de fusion, F 175-177°, correspond à celui donné par Hughes et coll. ([1]) pour l'hydroxy-1 diméthoxy-2.3 N-méthylacridone :



Le spectre de R. M. N. ([6]) montre la présence d'un OH phénolique fortement lié donnant un pic aigu à $\delta = 14{,}68.10^{-6}$ (la réaction au $FeCl_3$ est positive); il montre également la présence de cinq protons aromatiques; le proton sur le carbone 8 à $\delta = 8{,}20.10^{-6}$ (doublet de doublet), les protons 5, 6 et 7 donnant un massif centré à $\delta = 7{,}75.10^{-6}$ le proton en 4 à $\delta = 6{,}00.10^{-6}$ (singulet).

Les pics à $\delta = 3{,}92$ et $3{,}88.10^{-6}$ correspondent à deux $O{-}CH_3$, enfin, la présence d'un $N{-}CH_3$ est indiquée par le pic à $\delta = 3{,}62.10^{-6}$. Ce spectre de R. M. N. est absolument compatible avec la structure hydroxy-diméthoxy N-méthylacridone. L'absence de bande OH en infrarouge confirme la nature fortement chélatée du phénol en 1 qui, cependant, a pu être méthylé par la méthode de Cannon ([4]). Il en résulte un produit jaune pâle, F 168-170° conforme à celui donné dans la littérature [([1]), ([4]), ([5])] pour le dérivé triméthoxylé.

L'analyse pondérale est en bon accord (trouvé %, C 67,82; H 5,80; N 4,73) et les spectres ultraviolet et infrarouge sont peu modifiés. Par contre, le spectre de R. M. N. montre la présence d'un $O-CH_3$ supplémentaire à $\delta = 4{,}03.10^{-6}$. Le OH phénolique a disparu et le proton en 8 subit un déplacement important vers les champs faibles ($\Delta\delta = 0{,}88.10^{-6}$) montrant que la liaison chélate est supprimée.

En conclusion, il est certain que nous avons isolé l'hydroxy-1 diméthoxy-2.3 N-méthylacridone et il est fort probable que cet alcaloïde est bien présent dans la plante, car nous n'avons pu mettre en évidence, même sur les extraits bruts, le dérivé triméthoxylé d'où il pourrait provenir.

Il est à noter que c'est la première fois qu'un alcaloïde du groupe de l'acridone est rencontré dans un *Fagara*, malgré le nombre, maintenant important de travaux réalisés sur ces Rutacées. Nous pouvons toutefois remarquer que, vu la très faible basicité de cet alcaloïde, il se peut que dans les premières investigations, il ait été éliminé avec les produits neutres.

M. le Professeur Kerharo de la Faculté de Médecine de Dakar (Sénégal) nous a envoyé les écorces de *Fagara Leprieurii*.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) G. K. Hughes et G. Neill, *Austr. J. Sc. Res.*, A 2, 1949, p. 249.
(2) G. K. Hughes, K. G. Neill et E. Ritchie, *Ibid.*, A 5, 1952, p. 401.
(3) R. G. Gell, G. K. Hughes et E. Ritchie, *Austr. J. Chem.*, 8, 1955, p. 11.
(4) J. R. Cannon, G. K. Hughes, K. G. Neill et E. Ritchie, *Austr. J. Sc. Res.*, A 5, 1952, p. 406.
(5) G. K. Hughes et E. Ritchie, *Ibid.*, A 4, 1951, p. 423.

(6) Spectres de R. M. N. dans le deutério-chloroforme avec le T. M. S. comme référence interne.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des complexes* Ag-DNA *par dichroïsme d'écoulement.* Note (*) de MM. **François-Xavier Wilhelm** et **Michel Daune**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par dichroïsme d'écoulement d'un complexe entre le DNA et l'ion argent met en évidence deux phénomènes :
1° un repliement de la molécule dont la rigidité diminue;
2° un changement d'orientation d'un des dipôles induits correspondant à l'absorption des bases dans l'ultraviolet.

L'ion Ag^+ a la propriété de se fixer sur les bases puriques et pyrimidiques de la chaîne de DNA en formant successivement deux complexes stables de façon coopérative [(1), (2)].

Dans une étude récente (3) nous avons montré par des mesures de diffusion de la lumière que l'ion Ag^+ provoquait des changements de configuration de la chaîne de DNA; nous avons voulu confirmer ces résultats par des mesures de dichroïsme d'écoulement.

Matériel et conditions expérimentales. — Le DNA de thymus de veau est utilisé en solution saline 0,1 M $NaClO_4$, pH 5,6. Les caractéristiques de l'échantillon de DNA utilisé dans nos expériences sont les suivantes :

$$M = 4,8.10^6, \qquad \varepsilon_P = 6\,500\,;$$

$$\frac{M}{L} = 250 \text{ daltons/Å} \qquad \text{(en solution 0,15 M NaCl)}.$$

Les complexes Ag-DNA sont formés instantanément en ajoutant une quantité connue d'une solution de sel d'argent ($AgNO_3 5.10^{-3}$ M) à la solution de DNA; ils seront caractérisés par le rapport

$$r_f = \frac{\text{moles d'argent total}}{\text{moles de nucléotide}}.$$

Les mesures de dichroïsme d'écoulement ont été faites à l'aide du montage décrit par A. Wada et S. Kozawa (4).

Interprétation. — Le dichroïsme $\Delta\varepsilon$ peut être défini comme la différence entre les coefficients d'extinction molaire de la solution pour une lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement à l'axe d'orientation :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = \frac{1}{lc}\left(\log\frac{I_{\parallel}}{I_{\parallel}^0} - \log\frac{I_{\perp}}{I_{\perp}^0}\right)$$

où I_0 et I, intensité de la lumière incidente et transmise; l, largeur de la cuve; c, concentration de la solution en moles par litre; $\varepsilon_{\perp}$ et $\varepsilon_{\parallel}$, coeffi-

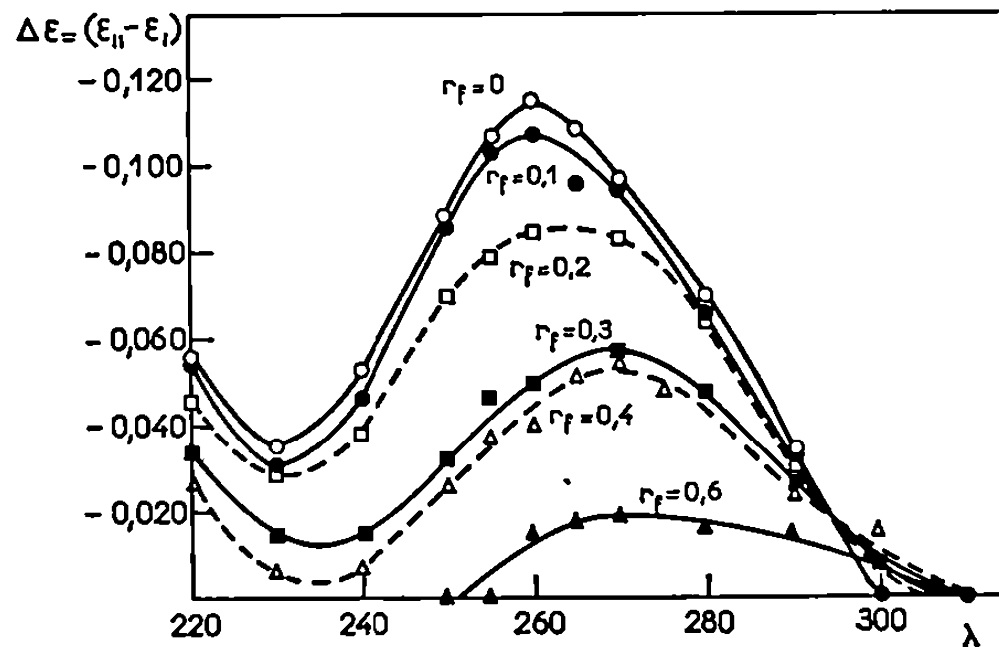


Fig. 1. — Spectres de dichroïsme des complexes Ag-DNA pour différentes valeurs de r_f.

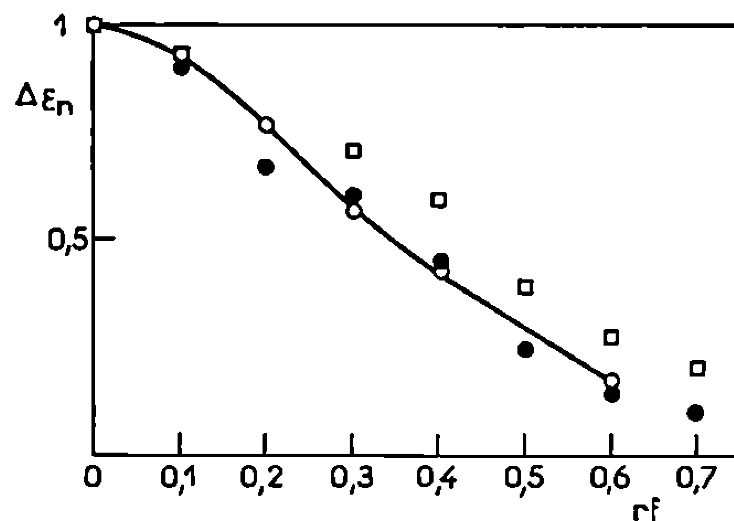


Fig. 2. — Comparaison des valeurs relatives de $\Delta\varepsilon$ et $(M/L)^{\alpha}$ en fonction de r_f.

○ $\Delta\varepsilon$; □ $\alpha = 2$; ● $\alpha = 3$.

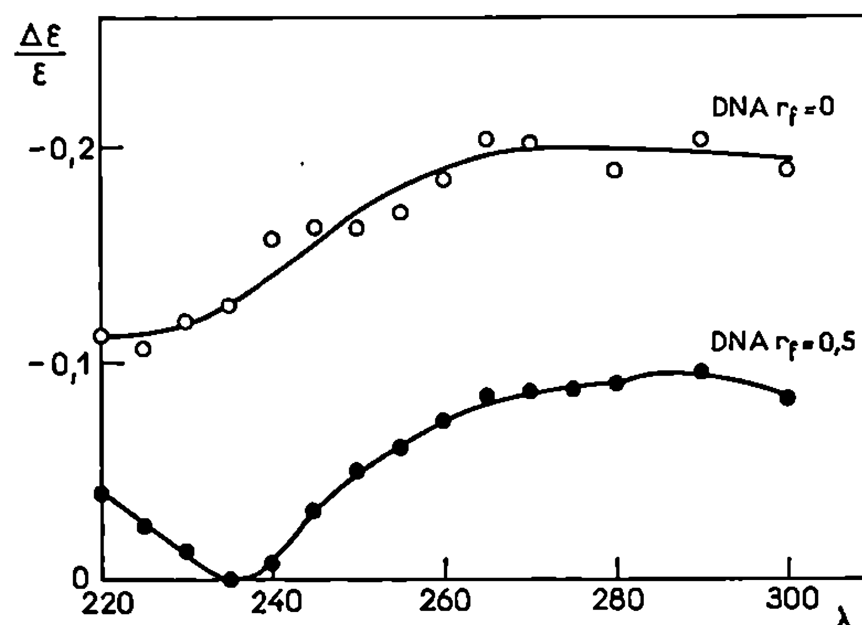


Fig. 3. — Variation du dichroïsme réduit en fonction de la longueur d'onde pour deux valeurs de r_f.

cient d'extinction molaire pour la lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement.

La valeur de $\Delta\varepsilon$ dépend de l'orientation du moment induit de la transition par rapport à la direction d'écoulement. On peut montrer (5) que $\Delta\varepsilon$ se met sous la forme d'un produit de deux termes : un terme d'orientation

générale de la macromolécule fonction du gradient de vitesse G, A (G) et un terme optique fonction de l'angle θ entre la direction du moment et l'axe de la molécule $B(\theta) = 3\cos^2\theta - 1$.

L'adsorption étant généralement due à plusieurs transitions d'orientation différentes on observe une variation de $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ (dichroïsme réduit) avec λ.

RÉSULTATS. — On choisit une valeur de G ($G = 3\,000\ s^{-1}$) telle que l'orientation maximale est atteinte quelle que soit la quantité d'Ag^+ fixée. Sur la figure 1 nous avons représenté le spectre de dichroïsme obtenu pour les différentes valeurs de r_f. La valeur de $\Delta\varepsilon$ diminue quand r_f croît et le maximum est décalé vers les grandes longueurs d'onde.

On peut attribuer le premier effet à un changement de configuration du DNA dont la rigidité diminue. Faute d'un modèle hydrodynamique convenable pour le DNA nous avons simplement comparé (*fig.* 2) les variations de $\Delta\varepsilon$ et celles de $(\mu_0/\mu)^\alpha$ avec r_f, μ étant le rapport M/L déterminé par diffusion de la lumière. La valeur de α est mal déterminée mais elle est certainement comprise entre 2 et 3; les deux courbes $(\mu_0/\mu)^2$ et $(\mu_0/\mu)^3$ en fonction de r_f encadrent convenablement les valeurs expérimentales de $\Delta\varepsilon$. Le deuxième effet correspond au déplacement du spectre d'absorption ultraviolette vers les grandes longueurs d'onde. Cependant si l'on porte le dichroïsme réduit $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ en fonction de λ pour le DNA natif et pour le complexe Ag-DNA ($r_f = 0{,}5$) (*fig.* 3) on observe aux environs de 235 mμ une diminution importante du dichroïsme réduit. La transition optique des bases à la longueur d'onde correspondante possède donc une orientation différente par suite de la complexation avec Ag^+.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) T. YAMANE et N. DAVIDSON, *Biochem. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 609 et 780.
(2) M. DAUNE, C. A. DEKKER et N. K. SCHACHMAN, *Biopolymers*, 4, 1966, p. 51.
(3) F. X. WILHELM, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1966.
(4) A. WADA et S. KOZAWA, *J. Polymer-Sc.*, 2, 1964, p. 853.
(5) A. WADA, *Biopolymers*, 2, 1964, p. 361.

(*Centre de Recherches sur les macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

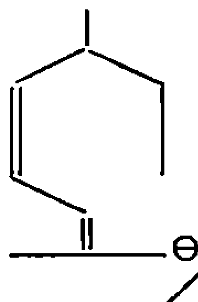
ERRATUMS

—

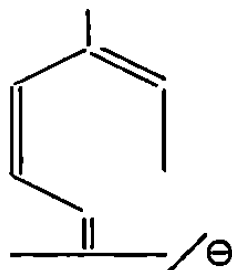
(*Comptes rendus* du 29 janvier 1968.)

Note présentée le 22 janvier 1968, de MM. *Lucien David*, *Alain Kergomard* et Mme *Suzanne Vincent*, Aromatisation du limonène et isomérisation de l'octène-1 catalysées par les produits d'une réaction de cyclisation de l'allo-ocimène :

Page 338, formule 7, *au lieu de*



lire



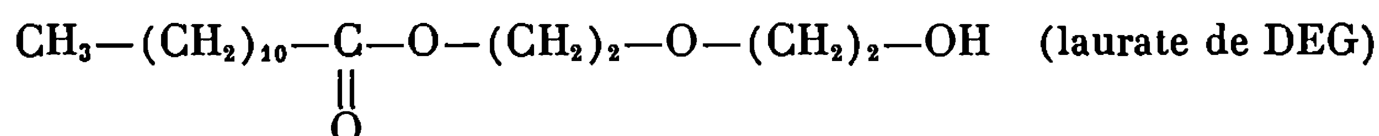


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du faciès d'une phase smectique.* Note (*) de MM. **Jean Billard** et **Jean-Pierre Meunier**, présentée par M. Jean Laval.

La topographie de la surface libre de la phase smectique du laurate de diéthylèneglycol (laurate de DEG) est étudiée. Les lignes de courbure principales sont sensiblement des cercles et les plans contenant ces cercles passent par l'un ou par l'autre de deux axes de zone. La forme générale de cette phase mésomorphe est une cyclide de Dupin.

Le monododécanoate de 2.2'-di-hydroxyéthyl-éther :



utilisé est un produit industriel ([1]). Le point de fusion est variable de quelques degrés selon les échantillons, de l'ordre de 30°C. A la température ambiante son diagramme de diffusion des rayons X (2θ de 0 à 5°) est analogue à celui de la lécithine qui est smectique [([2]), ([3])].

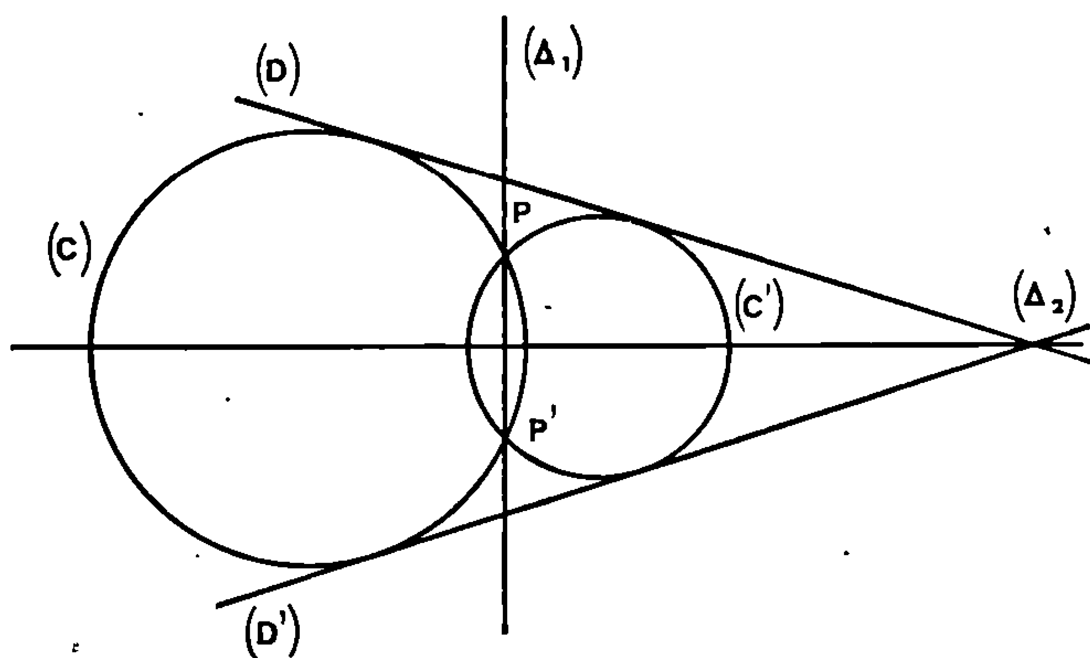
Si la phase liquide a été chauffée à 90°C pendant 1 h et si la fin du refroidissement est rapide, la prise en masse s'effectue à partir de quelques germes seulement. La surface libre présente alors un relief très accentué. Les figures de ce relief sont approximativement de révolution et ressemblent à des tores, elles peuvent atteindre 4 à 5 cm de diamètre ([4]).

G. Friedel a montré ([2]) que les strates des corps smectiques s'enroulent selon des cyclides de Dupin. Le tore est un cas particulier de cyclide. Les lignes de courbure principales de ces cyclides sont circulaires ([5]). Cette propriété est caractéristique. Ces cercles appartiennent à deux familles telles que chaque cercle d'une famille est perpendiculaire à tous les cercles de l'autre. Les plans des cercles d'une famille sont en zone ([6]). L'un des axes de zone (Δ_1) passe par les puits P et P' (*fig.* 1). Si la cyclide est de révolution (Δ_1) est perpendiculaire aux plans de la zone (Δ_2) tangents (D et D').

Pour relever la topographie d'une figure de la surface libre on dispose la préparation sur un microscope. La surplatine comprend un chariot de translation horizontale surmonté d'un plateau tournant autour d'un axe vertical. La figure à étudier est assujettie sur le plateau de façon que le plan (D) soit perpendiculaire à l'axe optique du microscope. A l'aide des

mouvements de la surplatine on vise (à 10 μm près pour les translations et à 1′ près pour les rotations) successivement des points de la surface situés dans des plans perpendiculaires à (D) et passant par P. L'objectif à grande distance frontale utilisé (50 x) possède une faible profondeur de champ, il permet de mesurer la cote du point visé à 5 μm près.

Les figures du relief sont sensiblement de révolution, les coupes étudiées sont, à une approximation suffisante, des sections principales. Les points obtenus pour chaque section semblent s'ordonner sur des cercles. Les cercles (C) passant au mieux parmi les points d'une coupe sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Un programme de calcul en langage Fortran a été établi. Les lignes de courbure passant par P sont,



Cyclide de Dupin vue en coupe.
(Δ_1) et (Δ_2) sont les deux axes de zone.
(Δ_2) est perpendiculaire au plan de la figure.

dans l'ensemble, circulaires, leurs rayons varient entre 12,6 et 15,6 mm. Toutefois à la forme générale, se superpose une ondulation dont l'amplitude de 0,19 mm au maximum, et la période, de 10 mm au maximum, décroissent quand la distance au puits augmente. Les points où l'élongation de l'ondulation est nulle appartiennent à des cercles de la zone (Δ_2).

La connaissance des valeurs numériques des rayons des cercles (C) permet de calculer les paramètres de la cyclide et de déterminer la position de l'axe (Δ_2). Les coordonnées des intersections de la cyclide avec des plans passant par l'axe de zone (Δ_2) ont été calculées (un second programme a été établi en langage Fortran). A une cote z et à un angle θ (affichés respectivement sur le mouvement vertical du microscope et sur le plateau tournant) correspond une valeur expérimentale r lue sur le chariot de translation horizontale. Ces valeurs de r montrent que les intersections par des plans passant par (Δ_2) sont bien des cercles.

La phase smectique du laurate de DEG présente donc, dans certaines conditions, un faciès dont la forme générale est une cyclide de Dupin.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) Établissements NYCO, Paris.

(2) G. FRIEDEL, *Ann. Phys.*, IX, 18, 1922, p. 273-474.

(3) H. G. BUMBERGER DE JONG, A. DE BAKKER et D. ANDRIESSE, *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch.*, 58, B, 1955, p. 238-250.

(4) J. BILLARD, *Molecular Crystals*, 2, 1966, p. 27-44.

(5) C. DUPIN, *Applications de Géométrie et de Mécanique*, Bachelier, Paris, 1822.

(6) J. C. MAXWELL, *On the cyclide* (*The Quarterly Journal of pure and applied Mathematics*, n° 34, 1867; *Scientific Papers*, Cambridge University Press, II, 1890, p. 144-159).

(*Laboratoire de Physique du Milieu cristallin,*
associé au C. N. R. S. n° 68,
attaché à la Chaire de Physique théorique du Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Physique des Stases anisotropes,*
Département de Physique, Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36, *Lille, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'équilibre entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone adsorbés sur un catalyseur au nickel.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Alais** et **René Gibert**, présentée par M. Maurice Letort.

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer le mode de fixation de l'oxyde de carbone sur le nickel et d'en déduire la chaleur de désorption de l'oxyde de carbone.

En étudiant la régénération par l'hydrogène d'un catalyseur au nickel empoisonné par l'oxyde de carbone, il est possible de déterminer le mode d'adsorption de ce gaz sur les sites actifs dans la réaction d'hydrogénation du benzène.

L'activité du catalyseur est mesurée, lors de l'hydrogénation du benzène dans un réacteur à lit traversé, par l'écart thermique θ entre deux sondes plongées, l'une au sein du catalyseur, l'autre dans le bain du réacteur, thermostaté à 70°C ([1]). Cet écart θ est proportionnel à la vitesse de réaction et l'on admet qu'il est proportionnel au nombre de sites catalytiquement actifs. En désignant par θ_0 et θ les écarts thermiques, avant empoisonnement et après régénération partielle du catalyseur empoisonné, on remarque que les rapports $(\theta_0 - \theta)/\theta_0$ et θ/θ_0 représentent les fractions des sites initiaux occupés respectivement par l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Expérimentalement, θ_0 est déterminé, puis le catalyseur est empoisonné par de l'oxyde de carbone dilué dans de l'argon. La régénération est effectuée, à des températures croissantes, soit par un courant d'hydrogène, soit par un courant du mélange réactionnel hydrogène-benzène. A chaque température, l'activité du catalyseur croît et se stabilise à une certaine valeur mesurée par l'écart θ à la température du bain de 70°C. En faisant l'hypothèse que la valeur limite de l'activité du catalyseur correspond à un équilibre thermodynamique entre sites d'adsorption occupés par l'oxyde de carbone et l'hydrogène, nous envisageons les réactions d'équilibre entre les molécules adsorbées.

(*a*) $2\,CO \leftrightarrows H_2$ si CO se fixe sur un seul site;

(*b*) $CO \leftrightarrows H_2$ si CO se fixe sur deux sites.

(Il est admis que H_2 se fixe sur deux sites.)

En fonction des concentrations superficielles exprimées en nombre de molécules par nombre total de sites, les équilibres s'écrivent

$$K_a = \frac{(H_{2\,ads})}{(CO_{ads})^2} = \frac{\theta\theta_0}{2(\theta_0 - \theta)^2} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{(H_{2\,ads})}{(CO_{ads})} = \frac{\theta}{\theta_0 - \theta}.$$

Pour l'une de ces deux expressions, dans l'intervalle de température limité où l'on opère, la courbe $\log K = f(1/T)$ est la droite

$$\operatorname{Log} K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Cte}.$$

La pente de cette droite permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'équilibre.

Après une correction de vieillissement, on obtient une droite pour chacune des expressions de K, quel que soit le mode de régénération utilisé (graphique 1).

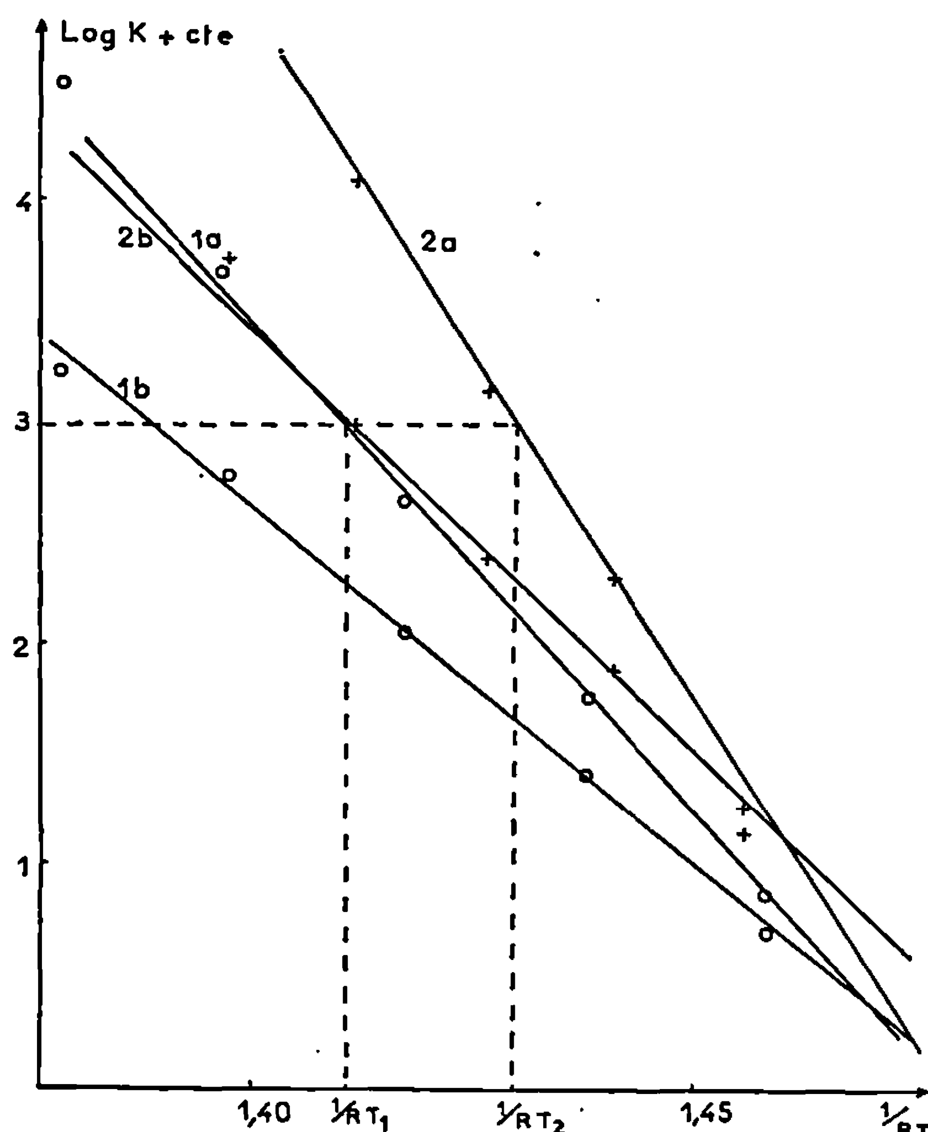


Fig. 1.

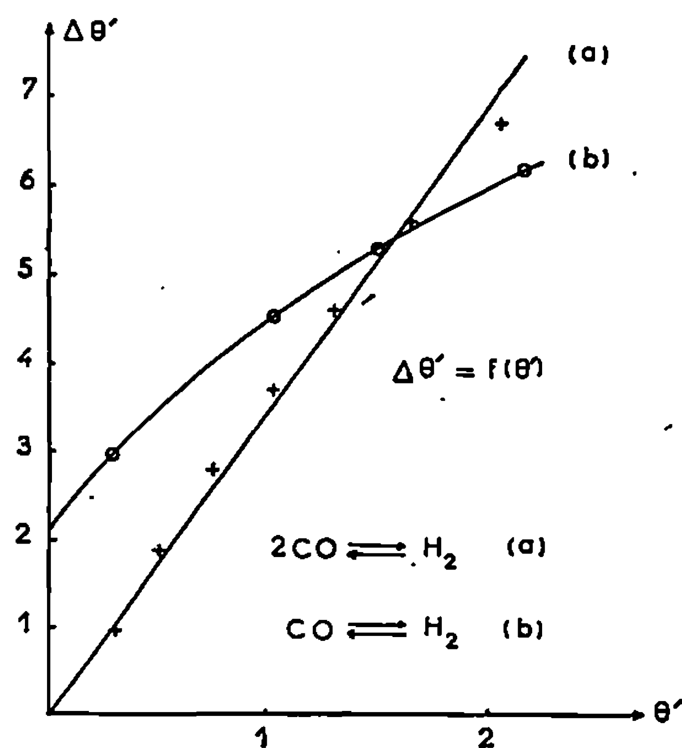


Fig. 2.

Dans la régénération par l'hydrogène seul on a porté en abscisses (courbes 1 *a* et 1 *b*) l'inverse de la température T_1 des centres actifs qui est la même que celle des gaz ou celle T_0 du thermostat. Dans la rénégération par le mélange hydrogène-benzène, on a porté l'inverse de la température T_2 du gaz, égale à $T_0 + \theta'$ où T_0 est la température du thermostat et θ' celle donnée par la sonde (courbes 2 *a* et 2 *b*). Dans cette dernière régénération, il existe un flux thermique qui entraîne la différence θ' entre le gaz et le thermostat et aussi une différence $\Delta\theta'$ entre les centres actifs du catalyseur et le gaz. La différence entre T_1 et T_2, pour une même valeur de K, représente donc la différence $\Delta\theta'$ entre la température des centres actifs et celle du gaz dans la régénération par le mélange hydrogène-benzène. Cette différence étant proportionnelle au flux de chaleur, comme θ', il en résulte que $\Delta\theta'$ doit être proportionnel à θ'. Seul l'équilibre $2CO \rightleftharpoons H_2$

satisfait cette condition (graphique 2). La chimisorption de l'hydrogène étant dissociative, l'oxyde de carbone se chimisorbe donc sur un seul site. Si l'on admet l'hypothèse de Balandin ([2]) ce résultat est relatif à la face (111) du nickel. De la courbe 1 *a* on déduit 43 kcal/mole pour l'enthalpie de la réaction d'équilibre. On calcule alors la chaleur de désorption de l'oxyde de carbone. $Q = (1/2)(43 + 20) = 31{,}5$ kcal/mole. Cette valeur est assez voisine de la chaleur d'adsorption trouvée par Beeck ([3]) (35 kcal/mole).

En outre, on obtient ainsi une évaluation précise de la différence qui existe entre la température vraie de la réaction catalysée (température des centres actifs) et la température indiquée par la sonde thermométrique.

(*) Séance du 18 mars 1968.

([1]) J. C. MULLER et R. GIBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 86.
([2]) BALANDIN et BRUSSOW, *Z. Phys. Chem.*, B 34, 1936, p. 96.
([3]) O. BEECK, *Adv. Catalysis*, 2, 1950, p. 151.

(*Laboratoire de Chimie physique, E.N.S.I.C.,*
1, *rue Grandville, Nancy,* 1er, *Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système DARC. Théorie de population-corrélation. Organisation et description d'une population.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Daniel Laurent**, présentée par M. Maurice Letort.

Il est proposé de hiérarchiser différemment une population d'entités chimiques grâce à la notion de fonction de préséance. Les concepts de trace (TR), de population isofocale et de réseau topologique sont définis. Deux descripteurs, formel (DFP) et de comportement (DCP), groupent sous une forme uniligne les informations propres à une population.

Une méthodologie rationnelle adaptée à la chimie ne doit pas se limiter à l'étude de composés isolés mais également avoir pour but de rassembler dans un même groupe, ou POPULATION CHIMIQUE, les entités qui ont une caractéristique ou un comportement voisin. Les populations envisagées jusqu'à présent se réduisent à des familles de composés; si dans quelques cas des populations d'entités linéaires ou ramifiées ont été distinguées, le traitement logique du problème général ne semble pas avoir été abordé. La théorie de « POPULATION-CORRÉLATION » que nous proposons dans le cadre du système DARC ([1]) a pour but :

1° d'*organiser* et de *décrire* les populations chimiques : le mode d'organisation est général et conduit à définir une hiérarchie liée à un problème particulier; la description reflète à la fois les *caractères topologiques* essentiels de la population et son *comportement* pour une information donnée;

2° de *définir* et de *préciser* les différents types de corrélation entre les informations associées à ces populations.

1. CONCEPT DE POPULATIONS DE COMPOSÉS CHIMIQUES. — Dans son sens le plus général, le terme POPULATION *désigne un ensemble dont les éléments ou individus ont un état ou un comportement commun.* Nous considérons ici les populations dont les individus sont des composés ou des parties de composés chimiques. Dans ce cas particulier, la théorie de GÉNÉRATION-DESCRIPTION ([2]) permet d'énoncer la définition suivante :

Une population ISOFOCALE *est une population dont tous les individus peuvent être construits à partir d'un même foyer (FO).*

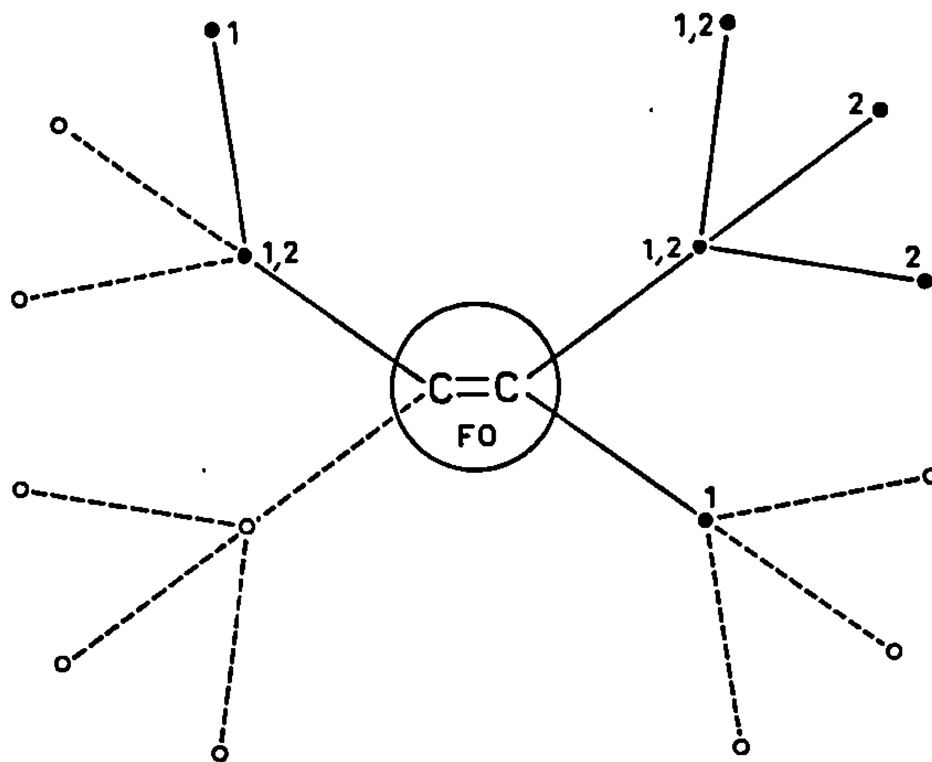
2. ORGANISATION D'UNE POPULATION. — Dans la théorie de GÉNÉRATION-DESCRIPTION, l'organisation du topomodèle est réalisée par l'application d'une fonction d'ordonnance à chacune de ses positions. De la même façon, on organise une population par l'application d'une fonction de PRÉSÉANCE à chacun de ses individus.

Il paraît évident que, suivant les critères retenus (formels, théoriques ou expérimentaux), plusieurs hiérarchies sont possibles pour une même population. Par conséquent, la fonction de préséance fait appel à un ensemble non limité de paramètres topologiques ou de comportement. Si la population est constituée d'isomères, l'application de cette fonction

conduit à leur classement. Parmi les organisations possibles, l'*organisation canonique obtenue dans le cas particulier où la fonction d'ordonnance coïncide avec la fonction de préséance, joue un rôle privilégié en tant qu'organisation de référence.*

3. DESCRIPTION CANONIQUE D'UNE POPULATION. — Nous distinguons deux types de descripteurs :

3.1. *Descripteur formel de population (DFP).* — Il doit faire apparaître, sous une forme condensée et uniligne, le nombre, la répartition et les caractères topologiques essentiels des entités qui constituent la population. Pour cela, on associe à une population isofocale un RÉSEAU TOPOLOGIQUE (*figure*). Ce réseau correspond à l'*arborescence* ([3]) la plus générale ayant le foyer pour *racine*. *L'empreinte d'un individu sur le réseau correspond à son topomodèle défini par* FO + $\mathcal{E}$.



1 : Nœuds occupés dans le méthyl-4 hexène-3. DEL : FO (2100) (1100).

2 : Nœuds occupés dans le diméthyl-4.4 pentène-2. DEL : FO (1111) (1000).

1, 2 : Nœuds occupés dans le diméthyl-4.4 pentène-2 et le méthyl-4 hexène-3.

On appelle TRACE *d'une population la réunion des empreintes de chacun de ses individus.* La trace (TR) caractérise ainsi l'impact de la population sur l'environnement $\mathcal{E}$; comme le DEL est défini par (DEX/DLI/DNA), on note la trace TR = (TREX/TRLI/TRNA). La trace associée à la population des deux oléfines mentionnées sur la figure 1 est (2111) (1100).

Le DESCRIPTEUR FORMEL DE POPULATION (DFP) *comprend la trace, le composé de référence* ([1]) *et, pour chaque environnement limité* E_B^i, *le nombre* n_i *d'individus dont l'environnement s'étend jusqu'à* E_B^i.

DFP = (composé de référence, trace, n_1, n_2, ...).

Ce descripteur facilite l'approche logique des corrélations grâce à la définition du vecteur information $\overrightarrow{I(m)}$ ([4]). En effet, la population mini-

male nécessaire à l'étude d'une corrélation est explicitée par le nombre et la nature des composantes de $\overrightarrow{I(m)}$.

3.2. *Descripteur de comportement d'une population* (*DCP*). — Il exprime le comportement d'une population pour une information donnée. Il caractérise ainsi l'amplitude et l'origine du domaine expérimental (D_e) couvert par la population

$$DCP = \text{amplitude (origine)}.$$

Pour une population ([5]) constituée de 31 cétones de trace (3311) (3311), l'information étudiée étant la fréquence de vibration infrarouge, $\nu_{C=O}$(1677-1740 cm^{-1}) du carbonyle, on a

(1) DFP : [Acétone, (3311) (3311), 31]; DCP : 63 (1677) cm^{-1}.

Remarquons que pour (1) la trace TREX recouvre 253 composés de domaine extrapolé D_p = 73 (1667) cm^{-1}. On montrera que ce couplage DFP-DCP constitue un élément essentiel de la fonction de proférence, mesure de l'aptitude prévisionnelle d'une relation.

(*) Séance du 18 mars 1968.

([1]) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764.
([2]) J. E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, (3) (sous presse).
([3]) C. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1963, p. 154.
([4]) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019.
([5]) J. E. DUBOIS et A. MASSAT, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 757.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange dioxyde et trioxyde de soufre.* Note (*) de MM. **Yves de Mauduit** et **Henri Gardy**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude à l'aide de l'ébulliomètre dynamique I.G.C. du binaire SO_2-SO_3 nous a permis d'obtenir les isobares de rosée et d'ébullition sous 760 et 850 mm de mercure et de mettre en évidence la formation d'un composé d'addition SO_3, 2 SO_2.

Nos prédécesseurs se sont surtout attachés à l'étude du degré d'association moléculaire du trioxyde de soufre en solution dans le dioxyde; leurs mesures spectrales [(1) à (4)] ébullioscopiques (5) et cryoscopiques (6)

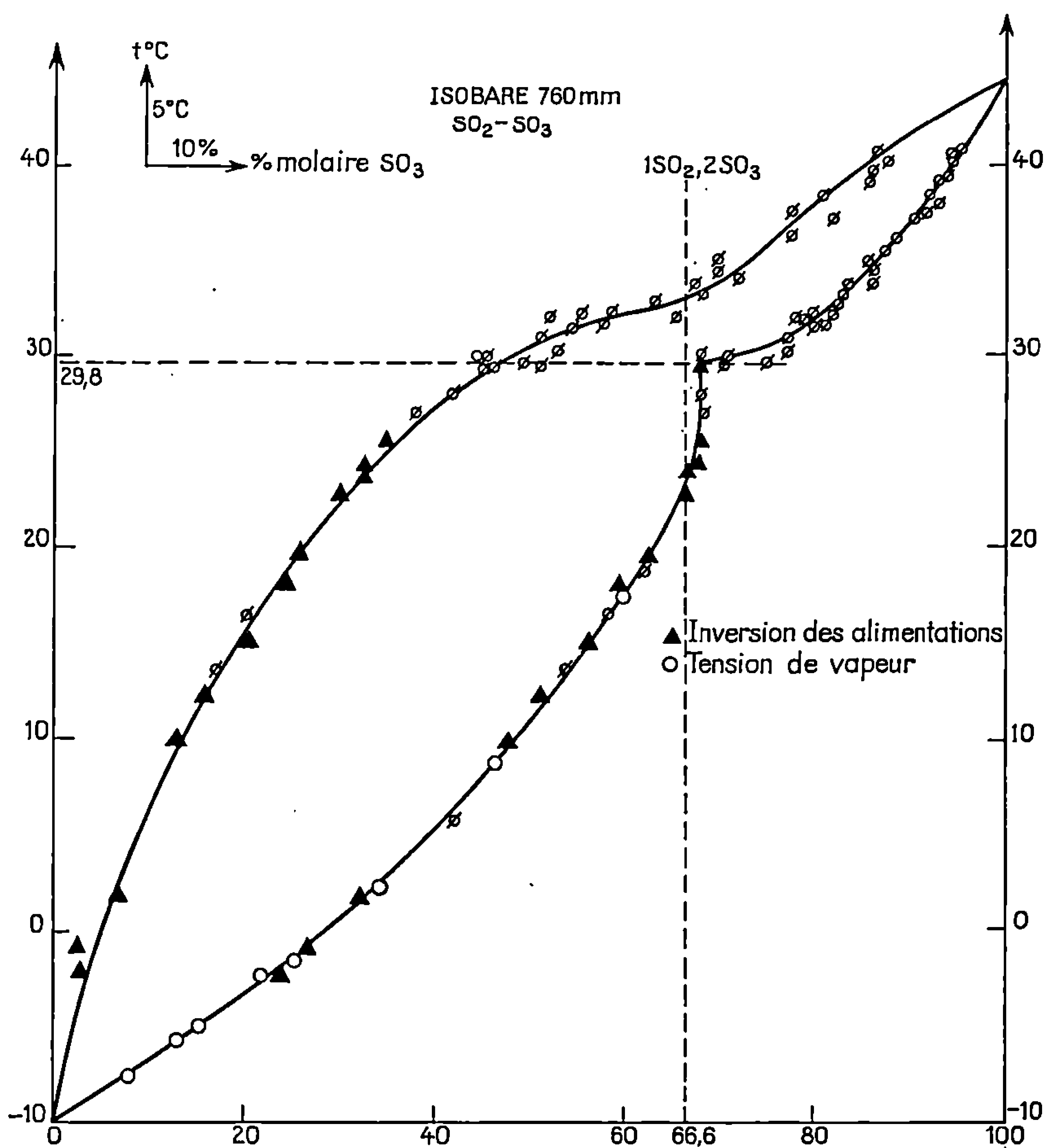


Fig. 1.

montrent que pour des concentrations molaires inférieures à 35 % de SO_3, le trioxyde de soufre existe uniquement sous forme monomère dans les solutions homogènes liquides. Il faut en effet souligner que seules les solutions diluées en SO_3 ont pu être commodément étudiées. Ceci provient

sans aucun doute de la difficulté de préparer des mélanges liquides homogènes d'un titre supérieur à 50 % de SO_3.

Nous avons rencontré cette difficulté lors de la mesure des tensions de vapeur des solutions [7]. Les résultats obtenus semblent précis et reproductibles jusqu'à un taux d'environ 35 % de SO_3. Pour les concentrations supérieures, la méthode classique employée s'est montrée très difficilement applicable : il apparaît un phénomène de fusion partielle, donnant naissance à un mélange hétérogène, constitué d'un état vitreux ou gel en équilibre avec la phase liquide.

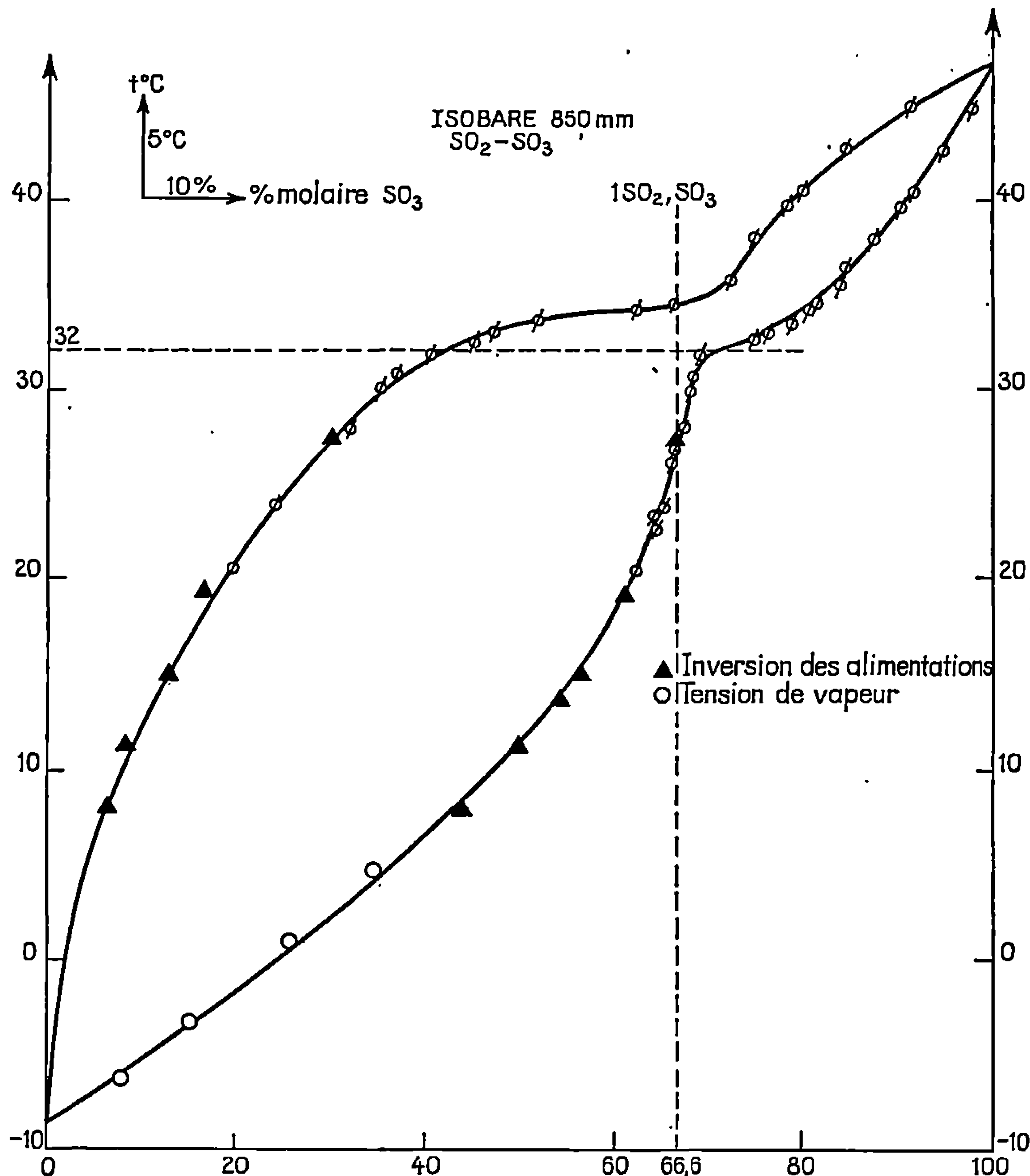


Fig. 2.

Nous avons entrepris une étude ébulliométrique du système afin de vérifier et de compléter ces premières mesures. Ce mélange très agressif, extrêmement sensible à tout contact avec une atmosphère humide, exige des précautions toutes particulières pour l'obtention de données reproductibles et précises. Pour nous permettre de vérifier et d'assurer l'exactitude de nos mesures, nous avons utilisé l'ébulliomètre dynamique I. G. C. [8].

Le grand nombre de résultats déjà obtenus avec cet appareil est une garantie sérieuse de son efficacité et le principe de l'inversion de ses alimentations conduit à une détermination très sûre de l'équilibre thermodynamique.

Nous avons tracé sur les figures 1 et 2 les isobares d'ébullition et de rosée du binaire SO_2-SO_3 sous les pressions de 760 et 850 mm de mercure. Comme dans le cas de systèmes analogues [(9), (10)] et en particulier du binaire soufre-chlore (11) l'étranglement constaté correspond à l'existence d'un composé défini partiellement dissocié.

Nos résultats permettent de lui attribuer la formule globale SO_2, 2 SO_3 et laissent supposer un domaine de stabilité en phase liquide pour une pression inférieure à 760 mm de mercure. Des essais à 600 et 650 mm de mercure se sont montrés infructueux par suite d'un phénomène de solidification spontanée des mélanges proches de la composition SO_2, 2 SO_3.

Ce travail apporte donc un élément nouveau à une discussion qui se prolonge depuis plus d'un siècle. En 1836, en effet, Rose (12) émit l'hypothèse que le dioxyde pouvait se combiner avec le trioxyde de soufre, pour donner un composé volatil instable qu'il dénomma pyrosulfate de thionyle et auquel il attribua la formule : (S_2O_7) SO.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) H. Gerding et N. F. Moerman, *Z. Phys. Chem.*, 35, 1937, p. 216.
(2) H. Gerding, W. J. Nijveld et G. J. Muller, *Z. Phys. Chem.*, 35, 1937, p. 193.
(3) H. Gerding et J. Lecomte, *Physica*, 6, 1939, p. 737.
(4) R. J. Gillespie et E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2189.
(5) G. H. Weinreich, P. Amans et M. Croissant, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 465.
(6) J. Bernard et R. Mercier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1674.
(7) Y. de Mauduit, *Thèse de spécialité*, Institut du Génie chimique, Toulouse, juin 1966.
(8) J. Cathala, *Annales du Génie chimique (L'ébulliométrie)*, Privat, Toulouse, II, 1963.
(9) H. L. de Leeuw, *Z. Phys. Chem.*, 77, 1911, p. 284.
(10) B. J. Karsten, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 53, 1907, p. 365.
(11) Aten, *Z. Phys. Chem.*, 54, 1905, p. 55.
(12) Rose, *Pogg. An.*, n° 39, 1836, p. 173.

(Institut du Génie chimique de l'Université de Toulouse, chemin de la Loge, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la capacité calorifique de l'anthracène de 5 à 520°K.* Note (*) de MM. **Paul Goursot**, **Harbans L. Girdhar** et **Edgar F. Westrum** Jr, transmise par M. Adolphe Pacault.

La mesure de la capacité calorifique de l'anthracène a été réalisée à l'aide de calorimètres quasi-adiabatiques de 5 à 520°K. Les fonctions thermodynamiques classiques ont été calculées à partir de ces résultats.

Introduction. — Une étude comparative des différentes propriétés physicochimiques des molécules aromatiques montre l'existence de plusieurs relations simples entre ces dernières et le nombre d'atomes de carbone de ces molécules [(1), (2)]. Les données numériques caractérisant les propriétés thermiques de cette série étant incomplètes, une étude systématique a été entreprise (3). La mesure de la variation de la capacité calorifique de l'anthracène de 0 à 520°K a été réalisée pour compléter ces données.

Technique expérimentale. — Les mesures expérimentales ont été effectuées à l'aide de calorimètres quasi-adiabatiques (4). L'emploi de méthodes de calculs décrites en détail par ailleurs (5) a permis de tracer la courbe donnant la variation de C_p en fonction de la température en utilisant la méthode des moindres carrés, avec une précision de l'ordre de 1 % pour les températures inférieures à 25°K et 0,1 % pour les températures supérieures, et d'en déduire par intégration les fonctions thermodynamiques classiques (tableau I). La chaleur de fusion, ΔHf, ayant été préalablement déterminée, la température du point triple et la pureté du produit utilisé sont déduites de l'étude de la température de fusion apparente et de la connaissance de la fraction de l'échantillon fondu (6). La pureté de l'échantillon étudié était de l'ordre de 99,99 % en mole. La valeur moyenne de l'enthalpie de fusion, portant sur cinq déterminations, est de 7 020 $\pm$ 4 cal/mole. L'entropie de fusion est de 14,35 cal/mole.°K.

Tableau I.

T (°K).	C_p.	S^0 (a).	$H^0 - H^0_0$ (a).	$-\frac{G^0 - G^0_0}{T}$ (a).
25 (solide)	4,58	2,214	39,31	0,64
100	17,55	16,620	927	7,35
200	32,69	33,24	3 142	16 18
298,15	50,31	49,51	7 467	24,46
400	68,82	66,91	13 550	33,05
500 (liquide)	87,85	98,67	28 400	41,87

(a) Unité : cal/mole.°K.

Analyse des résultats. — Aucune relation n'a été trouvée entre les grandeurs caractérisant la fusion et les paramètres structuraux, ou le nombre d'atomes de carbone constituant la molécule, contrairement à ce qu'ont observé Inokuchi et Nakagaki (2). La structure cristalline de ces

molécules présente une grande régularité, les molécules étant organisées en couches parallèles, de plus en plus denses au fur et à mesure que le nombre de cycles benzéniques augmente et les forces de Van der Waals étant les seules à agir entre ces molécules. Par contre, à l'état liquide un phénomène de diffusion rotationnelle semble devoir exister pour l'ensemble de ces molécules ([3]). Cette hypothèse permet de justifier les fortes valeurs observées pour les entropies de fusion dans cette série (tableau II). La valeur de $S_{298,15°K}$ calculée pour l'anthracène vérifie les relations simples existant entre l'entropie à 298,15°K par atome de carbone et le nombre d'atomes de carbone constituant les molécules de cette série ainsi qu'entre l'entropie à 298,15°K et le volume molaire. Une explication est recherchée dans le calcul d'une expression simple de l'entropie à 298,15°K en fonction des paramètres structuraux de l'état cristallin, les valeurs de ces paramètres étant connues pour la plupart de ces composés.

TABLEAU II.

Température du point triple, entropie de fusion et entropie à 298,15°K des composés aromatiques polynucléaires ([a]).

	T_f.	S_f.	$S_{298,15°K}$.
Benzène	278,6	8,5	32,9
Naphtalène	353,2	12,8	39,9
Anthracène	489,7	14,3	49,6
Phénanthrène	369,5	12,1	50,6
Pyrène	423,8	9,8	53,7
Triphénylène	471,0	12,6	60,8
Perylène	550,9	13,8	63,2
Coronène	–	–	67,1

([a]) Unités : cal, mole, °K.

CONCLUSION. — Le comportement de la molécule d'anthracène dans le domaine de température étudié est analogue à celui des molécules aromatiques polycycliques précédemment étudiées. Aucune transition n'a été mise en évidence dans l'étude de la phase solide.

(*) Séance du 18 mars 1968.

([1]) K. L. WOLF et H. WEGHOFER, *Z. Physik. Chem.*, B, 39, 1938, p. 194.
([2]) H. INOKUCHI et M. NAKAGAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 65.
([3]) W. K. WONG, *Ph. D. Dissertation*, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 1966.
([4]) E. F. WESTRUM Jr et E. CHANG, *Colloque International du Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, 156, 1967, p. 163.
([5]) B. H. JUSTICE, *Ph. D. Dissertation*, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 1961.
([6]) D. D. TUNNICLIFF et H. STONE, *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 73.

(Laboratoire de Chimie organique, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Marseille et Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan U. S. A.)

THERMOCHIMIE. — *Mesure calorimétrique des variations des enthalpies molaires de l'iodate de magnésium anhydre entre* 298 *et* 817°K. Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Guy Pérachon**, transmise par M. Marcel Prettre.

Rammelsberg (1), Millon (2), Ditte (3), Mylius et Funk (4) ont préparé l'iodate de magnésium sous sa forme anhydre et sous sa forme hydratée. Hill et Moskowitz (5) ont repris ces travaux, et montré que d'une solution saturée d'iodate, cristallisent le décahydrate au-dessous de 13,3°C, le tétrahydrate entre 13,3 et 57,5°C et la forme anhydre au-dessus de 57,5°C. Récemment, Lindstrom et Stephens (6) ont préparé le tétrahydrate et l'ont utilisé pour l'étalonnage de solutions du sel de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétracétique, destinées au dosage du magnésium et du calcium.

1. Préparation et analyse. — Une solution aqueuse d'acide iodique est neutralisée par du carbonate de magnésium; après concentration par évaporation, l'iodate cristallise. Il est redissous et recristallisé, cette dernière opération étant répétée deux fois, l'élimination de l'eau étant effectuée à une température inférieure à 55°C.

L'ion IO_3^- est dosé par iodométrie, l'ion Mg^{++} par l'EDTA, et l'eau par perte de poids après chauffage prolongé jusqu'à masse constante à 250°C. Les résultats conduisent à la formule $Mg(IO_3)_2, 4H_2O$ avec une approximation de 1 %.

2. Étude thermogravimétrique. — Une étude thermogravimétrique de la décomposition de l'iodate de magnésium tétrahydraté a été conduite sous courant gazeux (air) à la thermobalance « Ugine Eyraud Modèle B 60 » dans les conditions décrites par J. Bousquet et P. Vermande (7). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux donnés par Lindstrom et Stephens (6) : le tétrahydrate est stable jusqu'à 110°C et l'iodate anhydre se décompose au-dessus de 525°C.

3. Détermination de la capacité calorifique molaire a pression constante de $Mg(IO_3)_2$. — 1° *Appareillage. Principe de mesure.* — Nous avons utilisé le calorimètre mis au point par L. Eyraud et M. Richard [(8), (9)]. Cet appareil réalisé en alumine frittée comporte deux cellules identiques et une pile constituée par des thermocouples en série. La valeur de la f. é. m. est enregistrée en fonction du temps.

La température du calorimètre étant maintenue à une valeur constante T, nous laissons tomber dans la cellule de mesure une nacelle contenant le produit à étudier et préalablement maintenue à la température de 25°C.

L'aire de la courbe obtenue est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour faire passer la nacelle et son contenu de 298°K à T et est connue grâce à l'indication d'un intégrateur.

2° *Étalonnage. Enthalpie de l'échantillon.* — Pour l'étalonnage, nous laissons tomber dans le calorimètre à la température de mesure, une nacelle en silice contenant un poids connu de platine. Les chaleurs spécifiques du platine et de la silice sont fournies par la littérature [10].

Nous en déduisons l'énergie correspondant à l'indication de l'intégrateur. L'opération est répétée plusieurs fois, puis le poids de platine est changé et une nouvelle série de mesures est effectuée. L'ensemble des points surface-énergie est traité statistiquement et conduit à la courbe d'étalonnage.

Nous procédons de façon analogue pour une nacelle de silice contenant $Mg(IO_3)_2$ et scellée sous vide. L'énergie nécessaire pour faire passer l'échantillon de 298°K à la température T se déduit de l'indication moyenne de l'intégrateur et de la courbe d'étalonnage.

3° *Exploitation des résultats.* — La capacité calorifique de $Mg(IO_3)_2$ est exprimée sous la forme d'un polynome en T. Nous déterminons les coefficients de ce polynome par la méthode statistique des moindres carrés proposée par J. Bousquet, P. Vermande et J.-C. Audidier [11]. L'application de cette méthode nécessitant de nombreux calculs, nous avons utilisé le programme pour ordinateur écrit en langage Fortran IV établi par A. Guillon [12].

Ce programme permet une recherche systématique de la loi représentant le mieux le phénomène étudié. L'expression analytique convenant au cas de $Mg(IO_3)_2$ est

$$\int_{298}^{T} C_p \, dT = H_T - H_{298} = A + BT.$$

La chaleur spécifique à pression constante entre 25 et 544°C de $Mg(IO_3)_2$ ne varie donc pas avec la température.

Nous trouvons

$$C_p = 51,18 \text{ cal.degré}^{-1}.\text{mole}^{-1}.$$

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs expérimentales et les valeurs lissées de la quantité $H_T - H_{298}$ et de conclure à la validité des résultats.

	$H_T - H_{298}$ (cal.mole^{-1})			$H_T - H_{298}$ (cal.mole^{-1})	
T (°K).	expérimental.	lissé.	T (°K).	expérimental.	lissé.
379.......	3 540	3 668	603.......	15 211	15 132
427.......	5 871	6 124	655.......	17 771	17 794
473.......	8 327	8 479	696.......	20 434	19 892
534.......	11 146	11 601	758.......	23 303	23 065
573.......	13 580	13 597	817.......	25 780	26 085

(*) Séance du 18 mars 1968.

([1]) C. RAMMELSBERG, *Chem. Zentr.*, 9, 1838, p. 730.
([2]) E. MILLON, *Ann. Chim. Phys.*, 9, 1843, p. 422.
([3]) A. DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 21, 1890, p. 145.
([4]) F. MYLIUS et R. FUNK, *Chem. Ber.*, 30, 1897, p. 1718.
([5]) A. HILL et S. MOSKOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 941.
([6]) F. LINDSTROM et B. G. STEPHENS, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 993.
([7]) J. BOUSQUET et P. VERMANDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1964, p. 214.
([8]) J. L. PETIT, L. SICARD et L. EYRAUD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1740.
([9]) M. RICHARD, *Thèse*, Lyon, 1963.
([10]) K. K. KELLEY, U. S. Bureau of Mines, Bull. 584, 1960.
([11]) J. BOUSQUET, P. VERMANDE et J. C. AUDIDIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1966, p. 1558.
([12]) A. GUILLON, *Thèse*, Lyon, 1967.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Remarque sur les structures magnétiques des composés* V_2CaO_4 *et* Mn_2CaO_4. Note (*) de MM. **Jean Sivardière** et **Nguyen Van Nhung**, transmise par M. Louis Néel.

La théorie des groupes permet de rechercher simplement la structure magnétique du composé Mn_2CaO_4 et d'attribuer un groupe magnétique au composé V_2CaO_4.

Structure de Mn_2CaO_4. — Mn_2CaO_4 cristallise dans le groupe P *bcm*. Pour en déterminer la structure magnétique, Allain et Boucher (1) ont imaginé deux modèles I et II plausibles physiquement, le second seulement expliquant correctement le diagramme de diffraction neutronique. Nous reprenons cette étude par la théorie des groupes.

L'ion Mn^{2+} occupe la position générale 8 *e*, la maille magnétique est (2 *a*, *b*, *c*). Nous recherchons donc les représentations de P *bcm* associées au vecteur $k = [1/2, 0, 0]$ et classons les modes magnétiques compatibles avec la symétrie cristalline suivant ces représentations (2). Comme le montre le procédé d'Olbrychski (3), *k* étant perpendiculaire à toutes les translations non entières τ associées aux opérations de P*bcm*, les représentations Γ_{ki} sont réelles et de dimension $d_{ki} = 1$. Elles sont au nombre de 8, puisque $\sum_i d_{ki}^2 = 8$, ordre du groupe ponctuel. La méthode de l'opérateur de projection fournit les modes attachés à chaque Γ_{ki}. Les modes F, G, C, A sont définis dans la référence (4). La notation $A_x\bar{A}_x$ symbolise un mode A_x sur les quatre premières positions du site 8*e* et un mode $-A_x$ sur les quatre positions qui se déduisent des précédentes par $\bar{1}$ (*k* étant perpendiculaire à tous les τ et seulement dans ce cas, on peut dire qu'une représentation est paire ou impaire par rapport à $\bar{1}$). Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$k = \frac{1}{2}00$.	$(2_x \mid 000)$.	$\left(\tilde{2}_y \middle| 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$.	$(\bar{1} \mid 000)$.	Modes associés.		
Γ_1	1	1	1	A_xA_x	G_yG_y	C_zC_z
Γ_2	1	$\bar{1}$	1	F_xF_x	C_yC_y	G_zG_z
Γ_3	$\bar{1}$	1	1	C_xC_x	F_yF_y	A_zA_z
Γ_4	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	G_xG_x	A_yA_y	F_zF_z
Γ_5	1	1	$\bar{1}$	$A_x\bar{A}_x$	$G_y\bar{G}_y$	$C_z\bar{C}_z$
Γ_6	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$F_x\bar{F}_x$	$C_y\bar{C}_y$	$G_z\bar{G}_z$
Γ_7	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$C_x\bar{C}_x$	$F_y\bar{F}_y$	$A_z\bar{A}_z$
Γ_8	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$G_x\bar{G}_x$	$A_y\bar{A}_y$	$F_z\bar{F}_z$

Les deux modèles I$(C_x\bar{C}_x)$ et II(A_xA_x) sont compatibles avec la symétrie cristalline. Le modèle II effectivement observé peut être décrit par un groupe de Shubnikov ($P_{2a}bcm$), puisqu'il est associé à une représentation réelle de dimension 1 du groupe d'espace [(4), (5)].

La méthode utilisée ici est systématique puisqu'elle s'appuie seulement sur des considérations de symétrie et non sur des intuitions physiques; elle indique les huit structures magnétiques compatibles avec la symétrie cristalline.

STRUCTURE DE V_2CaO_4. — La structure est décrite par le vecteur de propagation $k=[1/2, 0, 1/2]$ (groupe d'espace $Pbnm = P2_1/b, 2_1/n, 2_1/m$). Deux modèles ont été proposés par Bertaut et Nhung [6] : $\alpha_x^+\beta_x^-$ et $\alpha_x^+\beta_x$, qui appartiennent respectivement aux représentations Γ_{k1} et Γ_{k2} de $Pbnm$.

Pour pouvoir décrire ces structures par un groupe de Shubnikov, il faut envisager une réduction de la symétrie cristalline. Soit H le nouveau groupe d'espace, Δ_β ses représentations irréductibles. H doit être tel que Γ_{k_1} restreinte aux éléments de H soit réductible suivant la somme directe de deux fois la même Δ_β réelle de dimension 1 [5] (en effet, Γ_{k1} et Γ_{k2} sont de dimension 2). Les translations de réseau peuvent évidemment être conservées puisque, dans toute représentation, elles sont représentées par des matrices sphériques; l'axe $\tilde{2}_y$, seul élément de rotation représenté par une matrice sphérique (une équivalence permet d'attribuer à $\tilde{2}_x$ ou $\bar{1}$ une matrice diagonale mais non sphérique; d'après la méthode d'Olbrychski elle ne commute pas avec les autres matrices de la représentation). H est donc le groupe $P2_1(y)$ et les groupes magnétiques décrivant les deux modèles sont respectivement $P_{2b}2_1'$ et $P_{2b}2_1$.

Remarquons que nous avons supprimé dans G les rotations et les miroirs dont la translation a une composante suivant le vecteur k.

Hastings et coll. [7] ont proposé trois modèles pour la structure magnétique de CaV_2O_4, décrits par les groupes respectifs P_Cc, $P_{2a}2_1$ et $P_{2a}2_1'$. D'après le raisonnement précédent, le premier modèle doit être écarté car il n'est pas compatible avec la symétrie cristalline; les deux autres sont retrouvés aisément par notre méthode, en particulier la direction des spins s'obtient logiquement.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) Y. ALLAIN et B. BOUCHER, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 789.
(2) E. F. BERTAUT, *Congrès de Magnétisme*, Dresde, 1966; publié dans *Magnetismus*, V.E.B., Leipzig, 1967.
(3) K. OLBRYCHSKI, *Phys. Stat. Sol.*, 3, 1963, p. 1868.
(4) E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, A 24, 1968, p. 217.
(5) J. SIVARDIÈRE (à paraître).
(6) E. F. BERTAUT et NGUYEN VAN NHUNG, *Comptes rendus*, 264, 1967, série B, p. 1416.
(7) J. M. HASTINGS, L. M. CORLISS, W. KUNNMANN et S. LA PLACA, *J. Phys. Chem. Sol.*, 28, 1967, p. 1089.

*(Laboratoire de Diffraction neutronique,
Centre d'Études nucléaires*, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.)*

POLAROGRAPHIE. — *Complexe nickel-cystéine réductible, produisant la décharge catalytique de l'hydrogène sur l'électrode à goutte de mercure.* Note (*) de M. **Aurelian Calusaru**, présentée par M. Georges Chaudron.

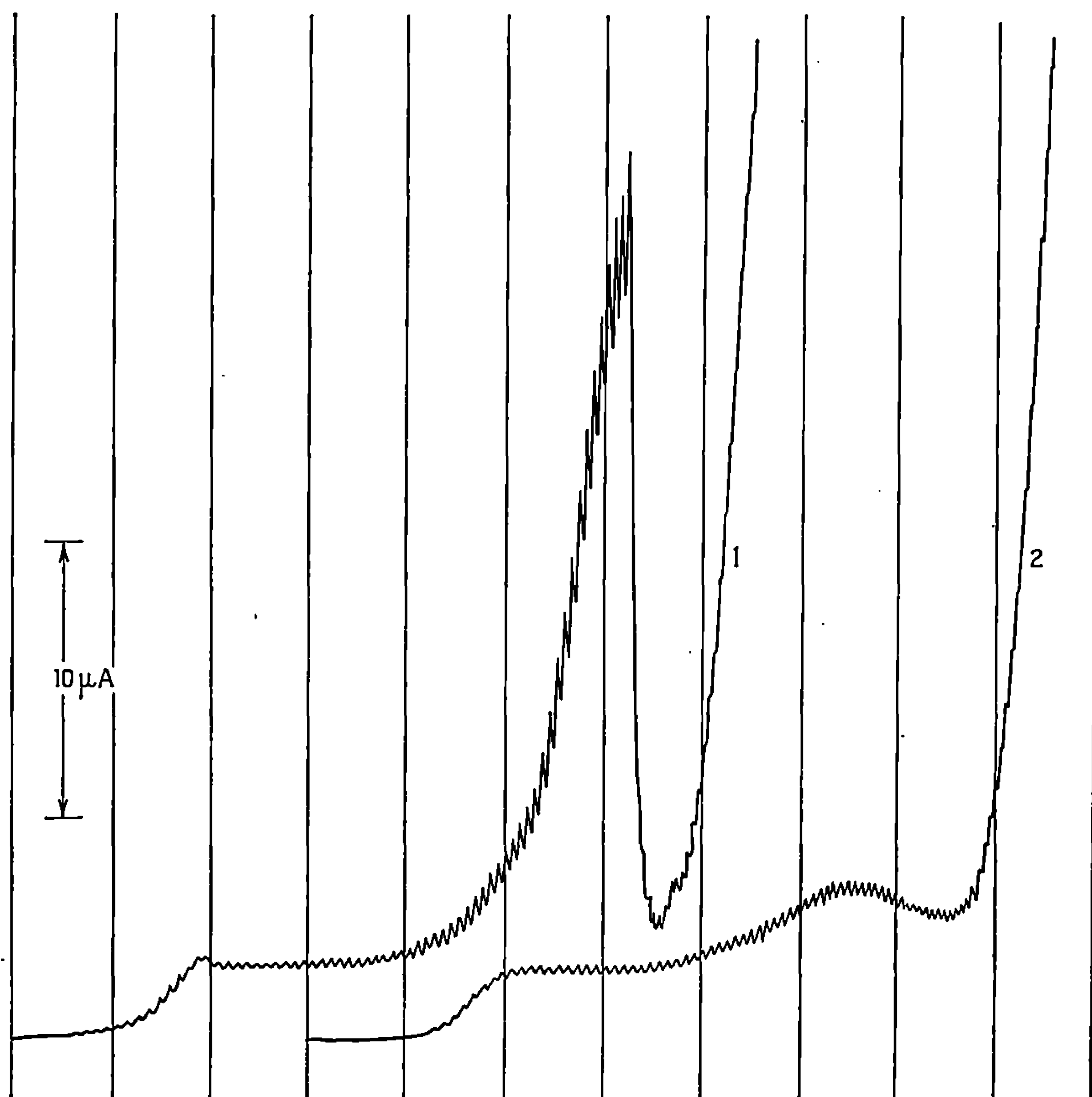
Bien que les vagues de décharge catalytique de l'hydrogène en présence d'ions cobalt et nickel présentent des maximums, leurs propriétés conduisent à les distinguer nettement des autres types de maximums en polarographie. Leur forme et leur nature ont été expliquées grâce à la découverte des propriétés catalytiques du complexe cobalt-nitrohydroxylaminate ([1]). Pour ce dernier, les études étaient favorisées par l'effet catalytique faible, qui permettait l'utilisation de grandes concentrations en nitrohydroxylaminate de sodium par rapport à la concentration du cobalt, et rendait visible la variation de la vague du complexe ammoniacal. Il fut possible de conclure que la vague catalytique est la résultante de deux processus : décharge catalytique de l'hydrogène et décharge du complexe lui-même. L'analyse mathématique d'une vague catalytique ([2]), basée sur ce mécanisme, a montré un très bon accord entre la courbe expérimentale et les valeurs calculées. Cette conception est également applicable au cas des substances organiques à molécules complexes ([3]). Cependant, dans ce dernier cas, plusieurs complexes se forment, parce que, outre l'effet catalytique, on observe le déplacement et même le dédoublement des vagues du cobalt et du nickel [([4]), ([5])]. L'effet prédominant de la décharge catalytique de l'hydrogène en présence de cystéine, par exemple, et l'existence des prévagues du cobalt et du nickel compliquent considérablement le processus et il est ainsi difficile d'établir une corrélation entre la hauteur des vagues et la concentration des substances.

Dans la présente Note, nous présentons des résultats expérimentaux prouvant l'existence d'un complexe catalytique nickel-cystéine électroréductible produisant une vague catalytique de l'hydrogène.

Le premier polarogramme de la figure a été enregistré dans une solution dont les réactifs ont été ajoutés dans l'ordre suivant : $NiSO_4$, 10^{-3} M; NH_4Cl, 0,1 M; NH_4OH, 0,1 M; cystéine, 5.10^{-5} M. Pour la préparation des solutions, nous avons utilisé de l'eau bidistillée et des réactifs *pro analysi*. On peut remarquer que le maximum qui correspond à la décharge du complexe ammoniacal du nickel est fortement diminué en raison du pouvoir suppresseur de la cystéine. Le maximum très aigu qui se forme à des potentiels plus négatifs a plutôt l'aspect d'un maximum de premier ordre que d'un maximum catalytique. Le polarogramme enregistré dans la même solution, mais en présence de gélatine (courbe 2 sur la figure), montre en effet que, dans le cas de la courbe 1, un important maximum de

premier ordre se superpose à la vague catalytique. L'action suppressive de la cystéine ne se manifeste plus parce que la vague catalytique est située dans une région des potentiels très négatifs où la cystéine n'est plus adsorbée.

Ce maximum de premier ordre n'est pas caractéristique de la décharge catalytique de l'hydrogène puisqu'il n'existe pas en présence de cobalt.



Polarogrammes enregistrés dans la solution : $NiSO_4$, 10^{-3} M; NH_4Cl, 0,1 M; NH_4OH, 0,1 M; cystéine, 5.10^{-5} M. Potentiel de départ, — 0,6 V; — 200 mV/absc.; anode, mercure dans la même solution (cellule de Novak). $m = 3,4$ mg.s^{-1}; $t_1 = 2,71$ s. Courbe 1 : sans gélatine; courbe 2 : 0,02 % gélatine.

Il est produit par la décharge du complexe nickel-cystéine, possédant des propriétés catalytiques. En comparant les deux polarogrammes de la figure, on peut remarquer que le maximum est interrompu précisément dans la partie descendante de la courbe catalytique où la décharge du nickel, lié dans le complexe catalytique, est achevée.

La concentration de ce complexe est minime en raison de la quantité faible de cystéine présente dans la solution. S'il n'y avait pas d'effet catalytique, sa vague et son maximum n'apparaîtraient pas, à la sensibilité

utilisée pour l'enregistrement. Puisque chaque molécule du complexe catalytique produit la décharge de plusieurs centaines d'ions hydrogène [(3), (6)], toute variation dans sa concentration est « amplifiée » avec le même facteur de plusieurs centaines. C'est pourquoi une concentration très faible du complexe peut conduire à un maximum de premier ordre très fort, qu'on pourrait attribuer à une concentration en complexe bien supérieure à la grandeur réelle.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) A. Calusaru et J. Kuta, *Nature*, 207, 1965, p. 750.
(2) A. Calusaru, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 4.
(3) A. Calusaru, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 676.
(4) M. Zielinski et J. Kuta, *Abhandl. Deutseh. Akad. Wiss. Berlin, Elektrochem. Meth. Prinz. Molekular-Biologie*, Conf. Iéna, mai 1965, Akademie Verlag, Berlin, 1966, p. 432.
(5) J. Kuta, *Ibid.*, p. 423.
(6) A. Calusaru, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 1967, p. 269.

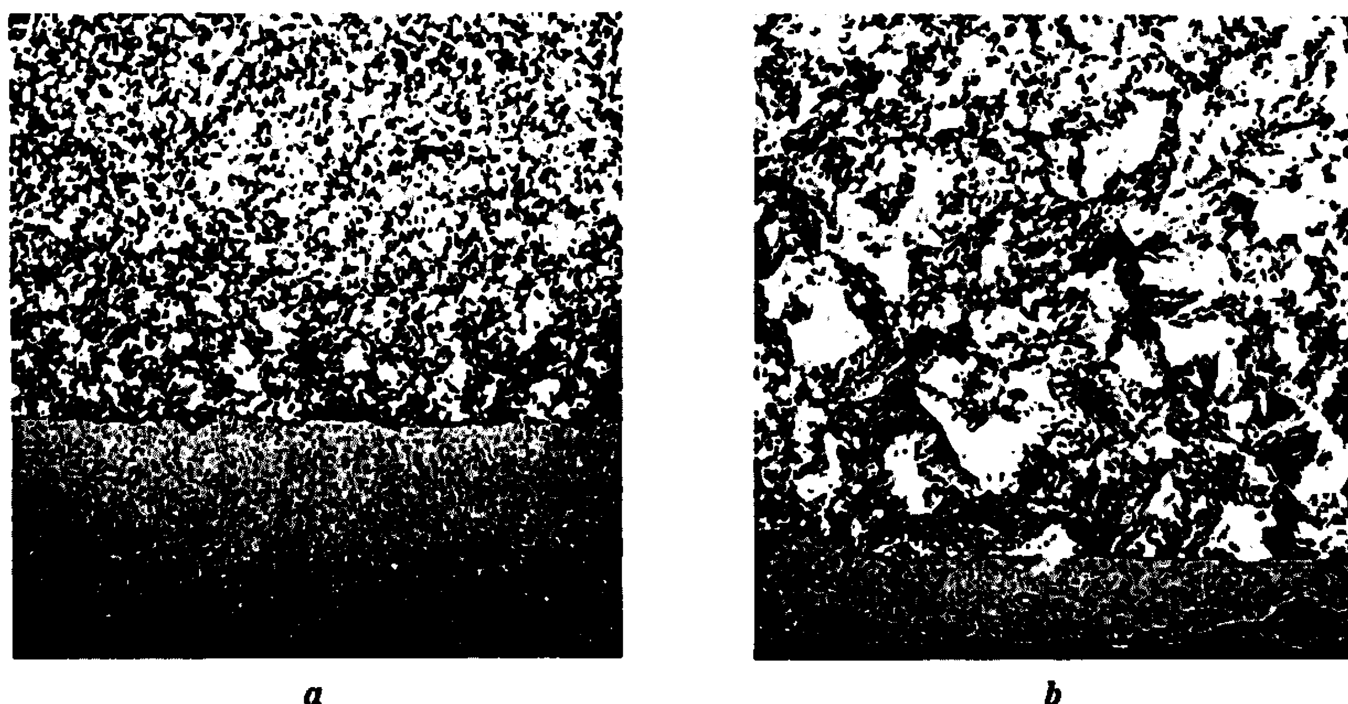
(Institut de Physique atomique de l'Académie Roumaine des Sciences, Bucarest, République Socialiste de Roumanie.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la cinétique de l'oxydation d'alliages fer-carbone.* Note (*) de MM. **Gérard Vagnard**, **Jack Manenc** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique de l'oxydation d'alliages fer-carbone a été déterminée par voie métallographique et comparée aux résultats antérieurs obtenus par thermogravimétrie. La vitesse d'oxydation ne dépend de la concentration en carbone que pour les températures inférieures à 850°C. Les valeurs de la constante d'oxydation, obtenues à partir de nos mesures, sont utilisées pour calculer le coefficient d'enrichissement en carbone consécutif à l'oxydation sélective du fer et la concentration locale dans les couches superficielles du métal.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons apporté des preuves métallographiques directes de l'enrichissement superficiel en carbone, lors de l'oxydation dans l'air d'alliages fer-carbone. La concentration du carbone au voisinage de l'interface métal-oxyde augmente par suite de l'oxydation sélective du fer. Sa teneur locale peut être calculée théoriquement ([2]), si l'on connaît, pour une température d'oxydation, la valeur du coefficient de diffusion dans le fer et la constante d'oxydation de l'alliage. Le coefficient de diffusion du carbone a été déterminé par de nombreux auteurs ([3]). En ce qui concerne la constante d'oxydation, il est possible de la calculer à partir des résultats antérieurs [([4]), ([5]), ([6])], mais les valeurs ainsi obtenues sont dispersées et se rapportent le plus souvent à des expériences effectuées à des températures plus élevées que celles auxquelles nous avons opéré. Il nous a donc paru nécessaire de déterminer, à nouveau, la valeur de la constante d'oxydation pour calculer le coefficient théorique d'enrichissement à l'interface métal-oxyde. La méthode micrographique a été choisie car, comme l'ont montré Bénard et Coquelle ([7]), et ensuite Païdassi ([8]), elle permet d'éviter les erreurs dues aux décollements de l'oxyde au cours de l'oxydation elle-même, erreurs qu'on peut difficilement contrôler par la méthode thermogravimétrique utilisée par les autres chercheurs.

Des plaquettes de $20 \times 10 \times 3$ mm sont découpées dans des lingots contenant 0,10, 0,28, 0,35, 0,49 et 0,65 % de carbone, préparés à partir de fer électrolytique. Les échantillons, polis mécaniquement et dégraissés, sont oxydés à 750, 800, 850, 900 ,950 et 1000°C dans un four où circule lentement un courant d'air, pendant des temps croissants. Après refroidissement dans l'air ambiant, ils sont enrobés dans une résine polymérisable à froid, chargée avec de l'alumine ([8]). Les observations sont effectuées sur des coupes, polies à la pâte de diamant, pratiquées au voisinage du centre des plaquettes perpendiculairement au grand axe. La structure du métal est révélée par attaque dans une solution à 4 % d'acide nitrique



a *b*

Fig. 1. — Coupes transversales d'échantillons oxydés. (G × 50.)
(*a*) 16 h à 750°C (alliage à 0,65 % de carbone);
(*b*) 16 h à 800°C (alliage à 0,49 % de carbone).

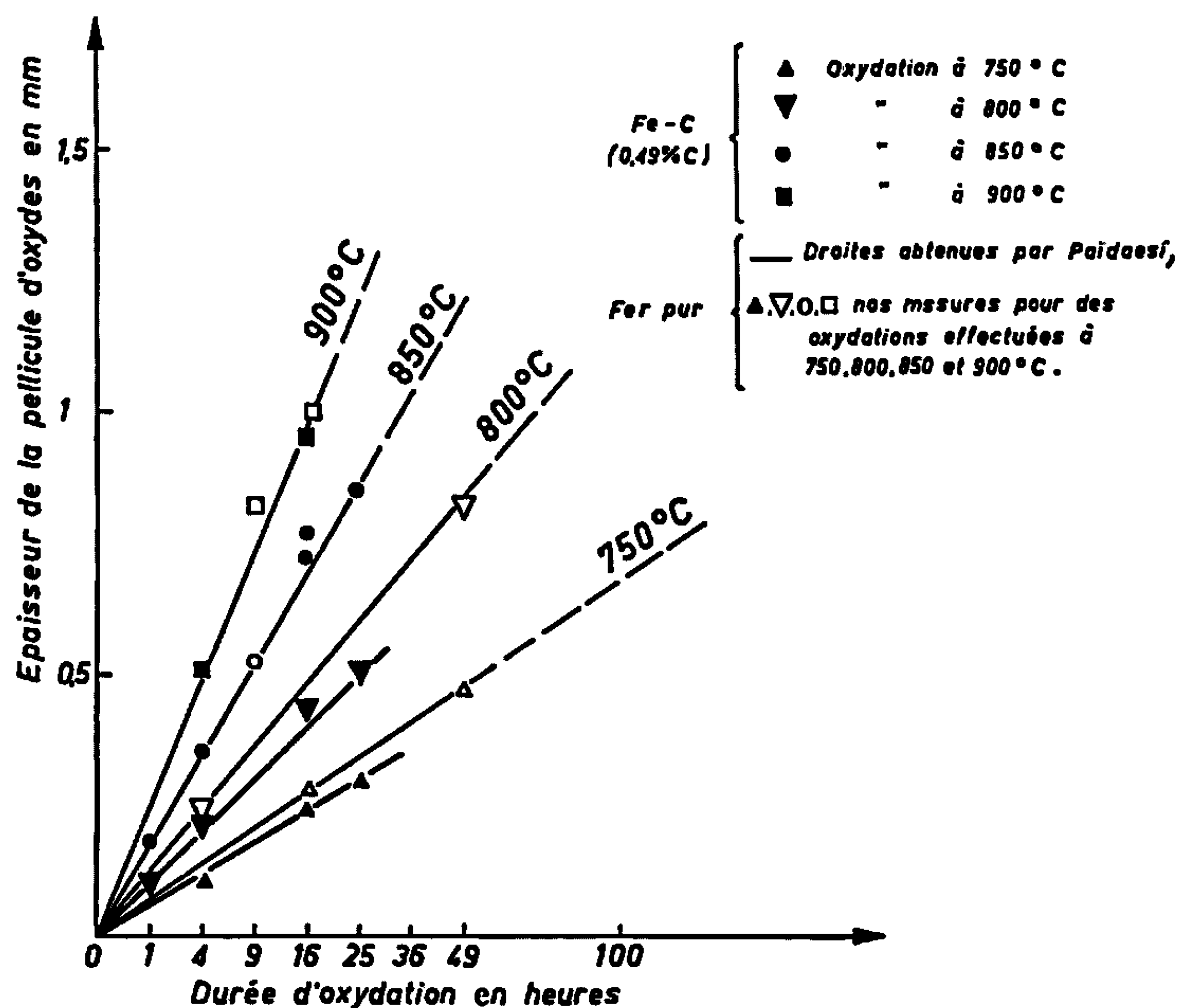


Fig. 2. — Épaisseur des pellicules d'oxyde formées sur des échantillons de fer pur et d'un alliage contenant 0,49 % de carbone, oxydés pendant des temps croissants à diverses températures.

dans l'alcool éthylique. L'épaisseur totale de l'oxyde est mesurée, loin des arêtes, aux seuls endroits où il est adhérent et compact.

La figure 1 montre l'aspect micrographique de deux échantillons.

Les volumes relatifs des trois oxydes sont sensiblement les mêmes que sur le fer pur, oxydé dans des conditions identiques. L'épaisseur de la zone enrichie en carbone dans le métal croît avec la durée de l'oxydation.

La figure 2 représente les courbes de croissance, à différentes températures, de l'épaisseur totale d'oxyde formé sur l'alliage à 0,49 % de

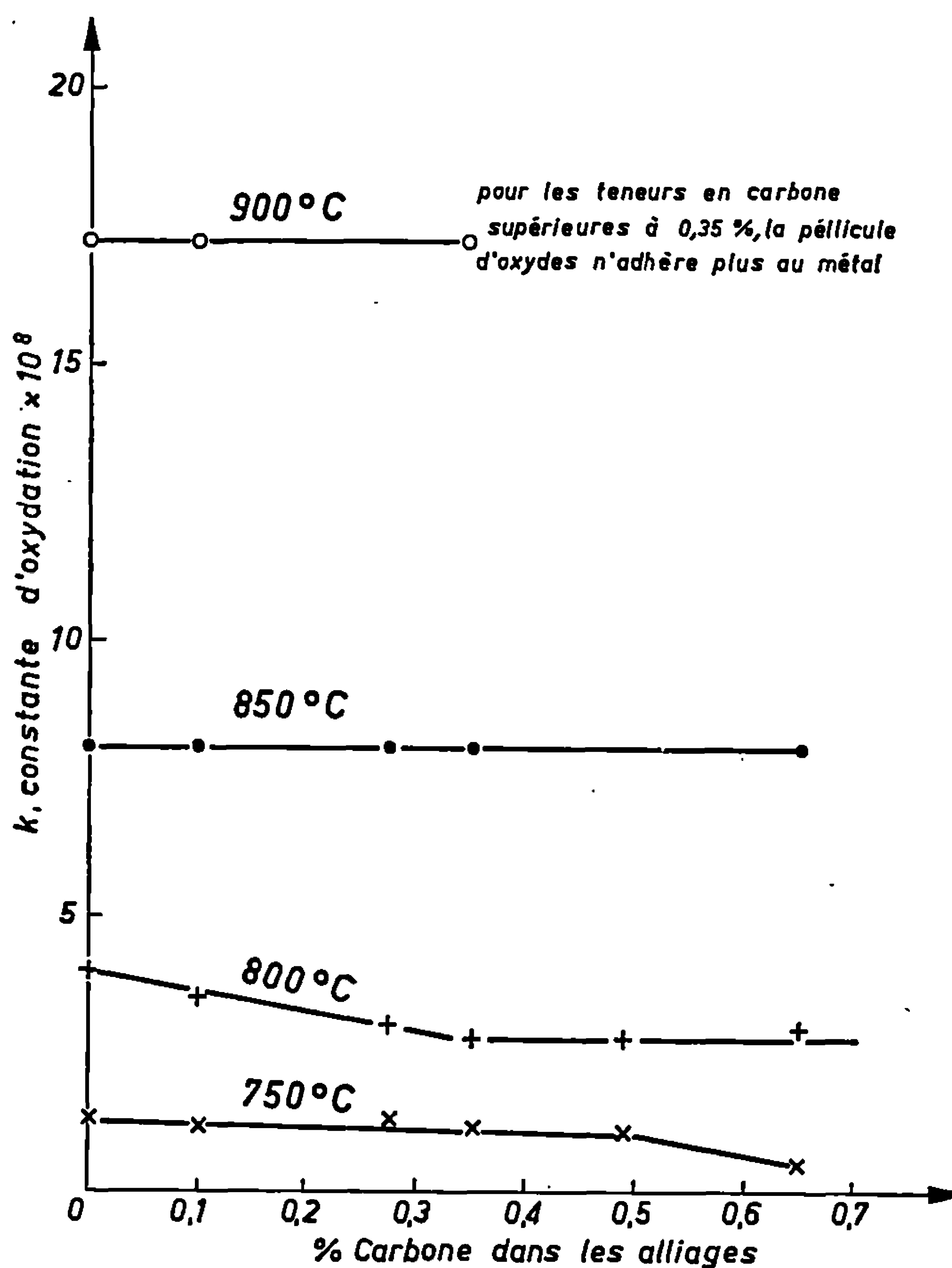


Fig. 3. — Valeur de la constante d'oxydation d'alliages Fe-C pour diverses températures, en fonction du pourcentage de carbone.

carbone. La racine carrée du temps a été portée en abscisse afin de vérifier la validité de la loi parabolique. On voit que les points s'alignent convenablement sur des droites. Cette figure comporte aussi les droites correspondant au fer pur pour les mêmes températures (8). La cinétique d'oxydation de l'alliage ne diffère de celle du fer pur qu'à 750 et 800°C, températures pour lesquelles elle est plus lente. Notons que nous n'avons représenté que les courbes correspondant aux essais conduisant à un oxyde adhérent et par conséquent à un enrichissement très net ($\theta \leqq 900°$).

Des résultats analogues obtenus avec les autres alliages sont résumés sur la figure 3, sur laquelle les valeurs de la constante d'oxydation K sont

portées, pour différentes températures, en fonction de la concentration du carbone. On observe, pour les expériences effectuées à 750 et 800°C, une décroissance de K avec la concentration.

Dans le cas de l'oxydation d'un alliage à une température telle que la structure est constituée de phase α et de phase γ, la couche d'austénite formée a une épaisseur qui varie comme la racine carrée du temps d'oxydation. L'excès de carbone par rapport à la concentration moyenne initiale qu'on peut alors déterminer correspond, aux erreurs d'expériences près, à la quantité contenue dans le fer consommé.

Ces observations sont en assez bon accord avec celles d'Engell [(4), (5)] pour 750 et 800°C. Par contre, aux températures supérieures, la méthode thermogravimétrique montre, lorsque la concentration du carbone augmente, l'existence d'un ralentissement que nous n'observons pas. Ce ralentissement provient vraisemblablement de décollements locaux, qui empêchent le passage du métal dans l'oxyde. Nous avons trouvé aussi des décollements importants sur les plaquettes oxydées aux températures supérieures à 900° C et qui s'accompagnaient toujours d'une décarburation profonde.

Les coefficients théoriques d'enrichissement superficiel en carbone dans l'austénite ainsi que l'augmentation relative de la concentration locale en fonction de la distance à l'interface ont été calculés à partir de ces valeurs de K. L'accord avec les résultats des mesures effectuées par métallographie quantitative est satisfaisant. Ceci montre que le carbone ne diffuse pratiquement pas à travers l'oxyde.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) J. Manenc, M. Bojic et J. Bénard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1573.
(2) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, II, 1966, p. 1257.
(3) Y. Adda et J. Philibert, *Ibid.*, p. 1166.
(4) H. J. Engell, *Z. Electr.*, 63, n° 7, 1959, p. 835.
(5) K. Bohnenkampf et H. J. Engell, *Archiv. Eisenh.*, 33, n° 6, 1962, p. 359.
(6) K. Langer et H. Trenkler, *Berg. und Hutt. Man.*, 110, n° 9, 1965, p. 291.
(7) J. Benard et O. Coquelle, *Rev. Métal.*, 43, 1946, p. 113.
(8) J. Païdassi, *Thèse*, Paris, 1954.

(*I.R.S.I.D.*, 185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLURGIE. — *Observation de cavités dans l'uranium par micrographie électronique à très haute tension.* Note (*) de MM. **François Giraud-Héraud** et **Jean Guillaumin**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des éprouvettes d'uranium ont été déformées par fluage en traction à 400°C. Par examen dans un microscope électronique, sous une tension de 1000 kV, de lames minces d'épaisseur voisine de 2 μm prélevées dans ces éprouvettes, nous avons mis en évidence des cavités intergranulaires formées au cours du fluage.

Dans de nombreux métaux soumis au fluage, le glissement le long des joints de grains peut, dans des conditions données, provoquer au niveau des joints triples des concentrations de contraintes qui sont accommodées par la création de cavités [1].

Ce mécanisme a été proposé pour expliquer le comportement de l'uranium sous irradiation, à la température de fonctionnement du réacteur [2].

Dans le cadre de programmes qui nous ont été confiés par le Commissariat à l'Énergie Atomique, nous avons effectué, sur des éprouvettes d'uranium technique, des essais de fluage entre 400 et 500°C sous des contraintes de 12 à 1,5 kg.mm^{-2}. Ces essais avaient pour but d'examiner si l'uranium était sujet à la formation de cavités par fluage hors pile.

L'observation de microcavités dues au fluage est très difficile en micrographie électronique usuelle, sous des tensions voisines de 100 kV : il est en effet pratiquement impossible, lors de l'amincissement électrolytique des échantillons, d'éviter les effets d'attaque préférentielle au niveau de ces cavités. Dans le cas de l'uranium, par suite des difficultés d'amincissement et des faibles épaisseurs traversées (environ 1000 Å), leur mise en évidence est encore plus délicate. Aussi n'avaient-elles été observées, jusqu'à présent, qu'au microscope optique, c'est-à-dire dans un stade avancé de développement (*fig.* 1).

Ces difficultés peuvent être considérablement réduites si l'on travaille à très haute tension : sous 1000 kV, tension d'utilisation du microscope du Laboratoire d'Optique électronique de Toulouse, des épaisseurs d'uranium voisines de 2 μm sont en effet traversées. La figure 2 représente, à titre d'exemple, l'image d'une lame d'uranium maclé dont l'épaisseur est de 1,75 μm.

Nous avons alors préparé, par les méthodes d'amincissement habituelles, des échantillons prélevés dans les éprouvettes de fluage. En examinant les parties épaisses d'une préparation relative à une éprouvette traitée à 400°C sous 6 kg.mm^{-2} pendant 1200 h, nous avons ainsi pu mettre en évidence, sous 1000 kV, une microcavité située sur un joint triple (*fig.* 3 et 4).

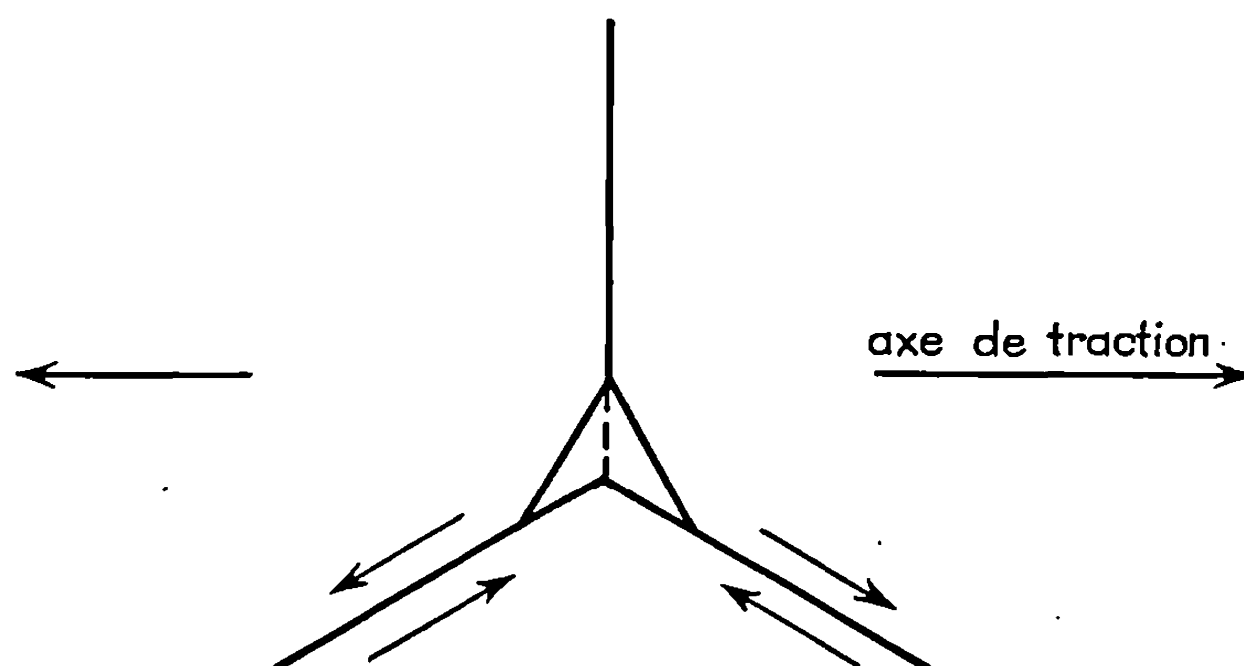


Fig. 5. — Modèle de Zener.

Le contraste et les phénomènes de diffusion ne permettent pas de définir ses contours avec précision mais on peut distinguer, dans le halo de diffusion, les joints qui la limitent et la fine couche d'oxyde qui recouvre la lame.

Cette cavité s'est formée par décohésion de deux grains sous l'effet du glissement, au niveau d'un joint triple, comme le représente le schéma de la figure 5.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Fissure inter et intragranulaire dans une éprouvette d'uranium fluée à 400°C sous 6 kg.mm^{-2} pendant 1200 h.

Fig. 2. — Lame d'uranium d'épaisseur 1,75 μm observée sous 1000 kV.

Fig. 3 et 4. — Cavité intergranulaire.

(*) Séance du 26 février 1968.

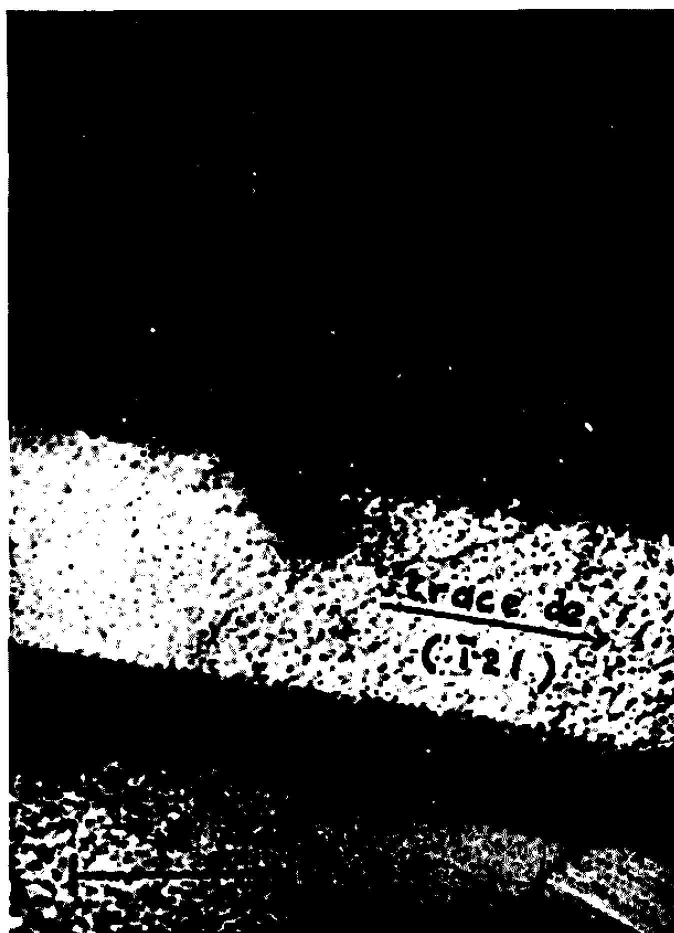
(1) F. GARAFALO, *Fundamentals of Creep and Creep Rupture in metals*, Mac Millan, New York, 1965.

(2) C. L. ANGERMAN et G. R. CASKEY, *J. Nucl. Mat.*, 13, n° 2, 1964, p. 182.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C.N.R.S. à Toulouse* et *Laboratoires de la Société Industrielle de Combustible nucléaire*, B. P. n° 1, *Veurey, Isère*.)



1



2



3



4

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'évolution de la nature des défauts des oxydes* MnO *et* CoO *en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température.* Note (*) de MM. **Henri Le Brusq**, **Jean-Jacques OEhlig** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des variations de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre permet de délimiter à température constante les zones de stabilité des différents défauts des deux oxydes.

Nous avons montré dans des Notes antérieures que l'oxyde MnO possédait à haute température deux types de conduction suivant la pression d'oxygène d'équilibre.

Le passage du type p au type n correspond à un maximum de la résistance électrique [(1), (2)] : résultats confirmés récemment par Lacombe (3), tandis que les variations du pouvoir thermoélectrique sont représentées par une courbe en S où la valeur zéro correspond à la transition p-n (4) comme l'ont aussi montré Hed et Tannhauser (5).

Les résultats obtenus à 1000°C pour l'oxyde MnO sont rassemblés sur la figure 1. Les variations de la résistance électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (*fig.* 1 *a*) permettent de distinguer trois domaines.

— Dans le premier domaine ($10^{-4} > P_{O_2} > 10^{-10}$ atm) l'oxyde est de type p; sa résistance varie comme $P_{O_2}^{1/m}$ avec $m = -6$, ce qui est correctement interprété par la formule $Mn^{2+}_{1-3x}Mn^{3+}_{2x}\square_x O^{=}$ (6).

— Dans le deuxième domaine (10^{-16} atm $> P_{O_2}$) l'oxyde est de type n; sa résistance varie comme $P_{O_2}^{1/m'}$ avec $m' = +6$ en accord avec la formule $Mn^{2+}(Mn^{2+})_x e^{-}_{2x} O^{=}$ où (Mn^{2+}) représente du Mn^{2+} interstitiel (6).

— Dans le domaine intermédiaire ($10^{-16} < P_{O_2} < 10^{-10}$) ces deux types de défauts coexistent et la conductance de l'oxyde correspond à la somme des conductances théoriques des oxydes p et n calculées par extrapolation (*fig.* 1 *a*). Dans cette zone la résistance de l'oxyde MnO est donnée par la relation

$$\frac{1}{R_{MnO}} = \frac{1}{R_{MnO(p)}} + \frac{1}{R_{MnO(n)}}.$$

Les variations du pouvoir thermoélectrique confirment et précisent l'existence de ces trois domaines.

Pour un oxyde possédant un seul type de conduction (soit p, soit n) le pouvoir thermoélectrique varie linéairement avec $\log P_{O_2}$ suivant la relation

$$\frac{dE}{dT} = \frac{2,3\,K}{me}\log_{10} P_{O_2} + A \quad (7),$$

avec e, charge de l'électron; K, constante de Boltzmann; A, constante.

Le coefficient m est le même que celui de la variation de la résistance électrique $R \sim P_{O_2}^{1/m}$.

Les deux valeurs précédentes $m = -6$ et $m' = +6$ sont retrouvées (*fig.* 1 *b*).

En présence simultanée des deux types de défauts, nous pouvons associer à chaque type un pouvoir thermoélectrique et une conductance propres : E_p et C_p pour le type p; E_n et C_n pour le type n.

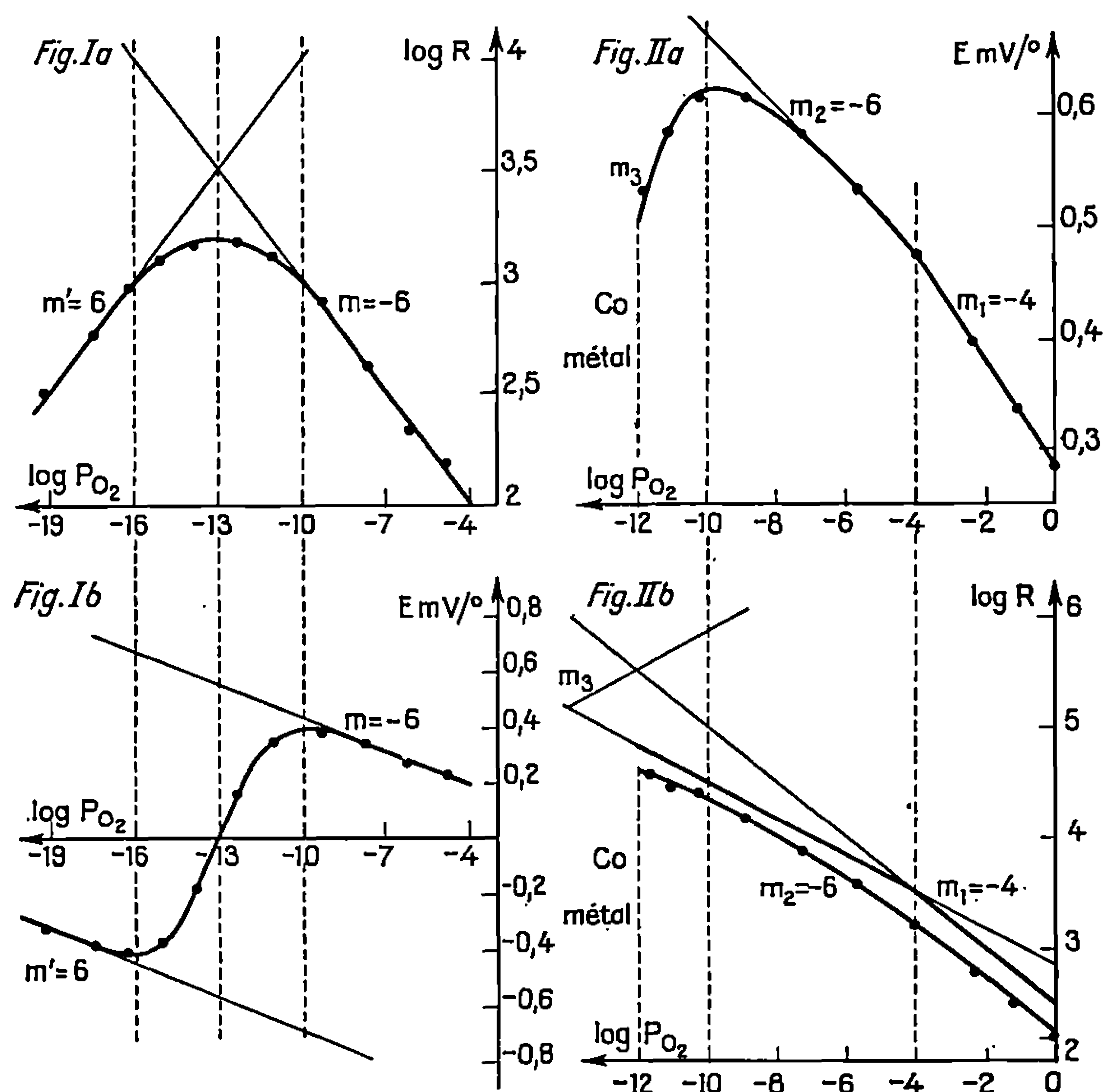


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1.

(*a*) Variations de la résistance électrique de MnO en fonction de la pression partielle d'oxygène : Comparaison de la courbe théorique représentée en trait continu et des valeurs expérimentales indiquées par les points.

(*b*) Variations du pouvoir thermoélectrique de MnO en fonction de la pression partielle d'oxygène : la courbe théorique est représentée en trait continu, les résultats expérimentaux sont indiqués par les points.

Fig. 2.

(*a*) Variations expérimentales du pouvoir thermoélectrique de CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène.

(*b*) Variations de la résistance électrique de CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène. La courbe théorique est représentée en trait continu, les résultats expérimentaux sont indiqués par les points.

Le pouvoir thermoélectrique mesuré E est

$$E = \frac{1}{C} I, \quad \text{avec} \quad C = C_p + C_n;$$

$$I = i_p + i_n, \quad \text{avec} \quad i_p = C_p E_p \,(\text{type } p) \quad \text{et} \quad i_n = C_n E_n \,(\text{type } n);$$

$$E = \frac{i_p + i_n}{C_p + C_n} = \frac{C_p E_p + C_n E_n}{C_p + C_n};$$

$$E = \frac{C_p}{C_p + C_n} E_p + \frac{C_n}{C_p + C_n} E_n;$$

soit avec les résistances :

$$E = \frac{R_n}{R_p + R_n} E_p + \frac{R_p}{R_p + R_n} E_n.$$

Ce calcul théorique permet de retrouver la courbe expérimentale à partir des droites extrapolées correspondant aux domaines n et p purs (*fig.* 1 *b*) et des données de la figure 1 *a*.

Ce domaine intermédiaire est lui-même divisé en deux zones :

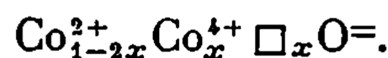
$$10^{-13} < P_{O_2} < 10^{-10}\,\text{atm} \quad (\text{type } p \text{ prépondérant}),$$
$$10^{-16} < P_{O_2} < 10^{-13}\,\text{atm} \quad (\text{type } n \text{ prépondérant}).$$

Pour l'oxyde de cobalt CoO à 1000°C, la résistance électrique varie de façon continue et suit la loi expérimentale [8] :

$$\log \frac{R_{(CoO)}}{R_{(CoO)_0}} = -0{,}266 \log P_{O_2} - 0{,}0042 (\log P_{O_2})^2,$$

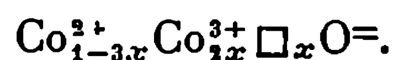
R_{CoO} n'est pas proportionnel à $P_{O_2}^{1/m}$. La répartition des défauts évolue en fonction de la pression d'oxygène, mais la variation de la résistance électrique est trop continue pour donner des renseignements sur cette répartition. Par contre, les variations isothermes du pouvoir thermoélectrique permettent de définir trois domaines en fonction de la pression d'oxygène (*fig.* 2 *a*).

— Entre 1 atm et 10^{-4} atm le pouvoir thermoélectrique, positif, varie linéairement avec $\log P_{O_2}$ avec un coefficient $m_1 = -4$, ce qui est correctement interprété par la formule



$$Co^{2+}_{1-2x} Co^{4+}_{x} \square_x O^{=}.$$

— Entre 10^{-4} atm et 10^{-10} atm le pouvoir thermoélectrique varie toujours linéairement avec $\log P_{O_2}$ mais avec un coefficient $m_2 = -6$ en accord avec la formule



$$Co^{2+}_{1-3x} Co^{3+}_{2x} \square_x O^{=}.$$

— Entre 10^{-10} atm et 10^{-12} atm l'apparition de défauts de type n à côté des défauts de type p se traduit par un changement de signe de la pente. Comme pour le MnO type n, nous pouvons supposer que la conduction est assurée par du Co^{2+} interstitiel ; le coefficient m_3 serait égal à $+6$.

La composition de ces trois types de conduction selon la relation

$$\frac{1}{R_{CoO}} = \frac{1}{R_{m_1}} + \frac{1}{R_{m_2}} + \frac{1}{R_{m_3}}$$

permet de retrouver la variation expérimentale de la résistance électrique (*fig.* 2 *b*). Un léger écart, observé aux fortes pressions d'oxygène ($10^{-1} < P_{O_2} < 1$ atm) peut être imputé au caractère polycristallin de l'échantillon.

(*) Séance du 19 février 1968.

(1) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(2) F. Marion et A. Duquesnoy, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 3, 1965, p. 201 et A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966.
(3) J. P. Bocquet, M. Kawahara et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1318.
(4) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.
(5) A. Z. Hed et D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2090-2103.
(6) C. Wagner et E. Koch, *Z. Phys. Chem.*, Leipzig, 1936.
(7) C. A. Hogarth, *Phil. Mag.*, 39, 1948, p. 260-267.
(8) A. Duquesnoy et F. Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Collège Scientifique Universitaire,
33, *rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du méthyl-phényl-barbital (méphébarbital).* Note (*) de MM. **Georges Bravic**, **Jacques Housty** et **Jean-Piere Bideau**, présentée par M. Jean Wyart.

Le méphébarbital de formule chimique $C_{11}N_2O_3H_{10}$ se classe, par ses propriétés thérapeutiques et chimiques, dans la famille des dérivés de l'acide barbiturique. Il cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille sont les suivants : $a = 6,28 \pm 0,01$ Å, $b = 24,40 \pm 0,04$ Å, $c = 6,91 \pm 0,01$ Å, $\beta = 109 \pm 0^o,3$, $V = 1001$ Å^3.

Densité mesurée : 1,44; densité calculée : 1,45; nombre de molécules par maille : 4; groupe de symétrie : $P\,2_1/c$.

Les facteurs de structure ont été obtenus à partir des intensités des taches de diffraction mesurées sur des rétigrammes de De Jong.

Les statistiques portant sur les facteurs de structure normalisés de 1430 réflexions sont les suivantes :

$\langle|E|\rangle = 0,844$ (valeur théorique : 0,798),
$\langle|E|^2\rangle = 0,998$ (» » : 1,000),
$\langle|E^2-1|\rangle = 0,886$ (» » : 0,968).

avec les pourcentages suivants :

$|E|>1$: 30,84 % (valeurs théoriques : 32,00 %),
$|E|>2$: 3,29 » (» » : 5,00 »),
$|E|>3$: 0,42 » (» » : 0,30 »).

L'hypothèse de départ a été obtenue par détermination directe des signes des facteurs de structure normalisés au moyen de la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle (1).

Parmi les réflexions donnant un maximum d'interactions nous avons choisi la séquence suivante :

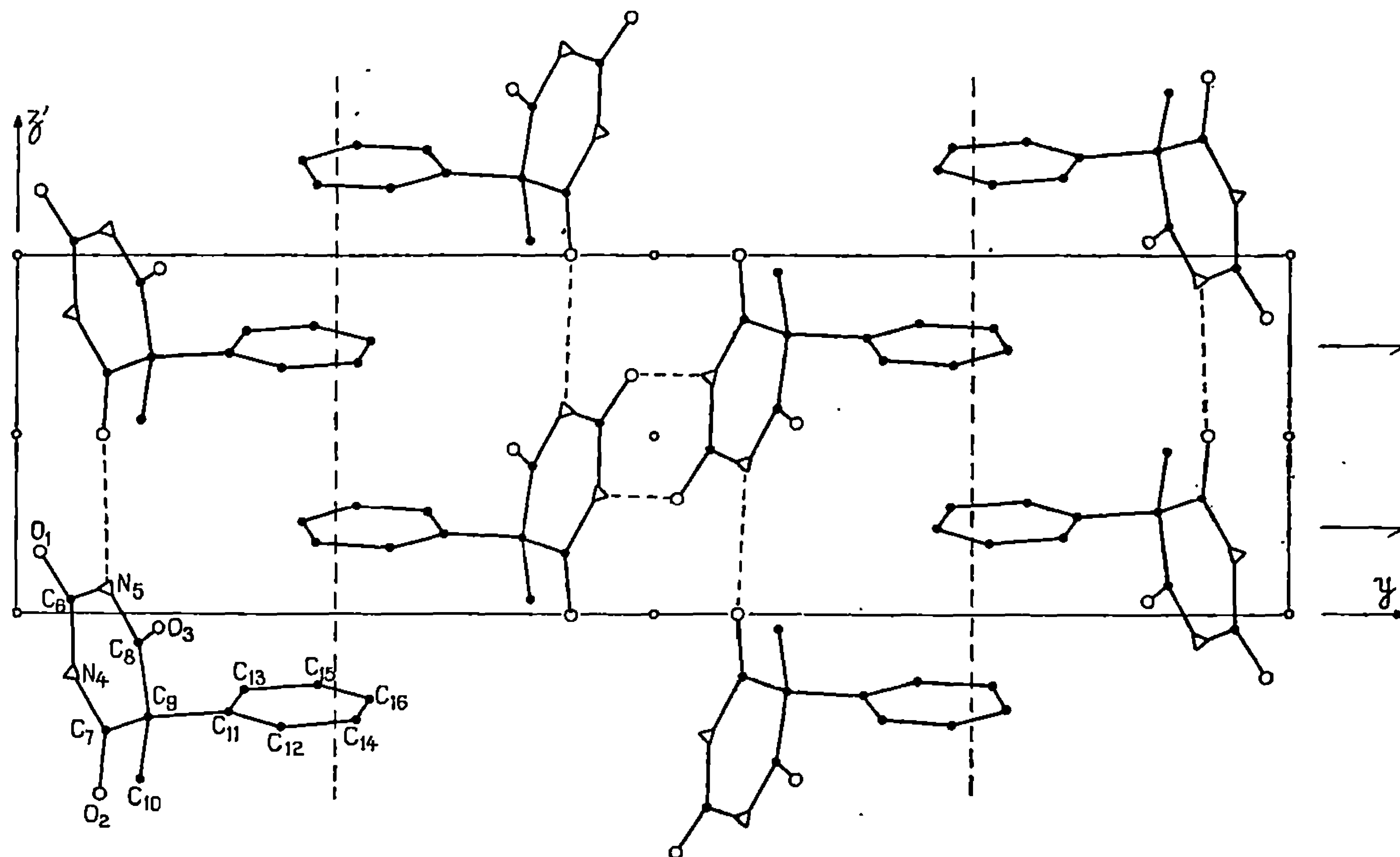
h, k, l.	|E|.	Classe.	Signe.	
$\bar{2}$ 18 5.......	3,33	*g g u*	—	Choix de l'origine
1 1 5.......	3,31	*u u u*	—	Choix de l'origine
5 4 1.......	3,29	*u g u*	—	Choix de l'origine
5 6 0.......	4,33	*u g g*	*a*	

L'application de la relation Σ_2 de Sayre :

$$SE_h \sim S\sum_k E_k E_{h-k}$$

a conduit à la détermination des signes de 236 réflexions de facteurs de structure normalisés $|E| > 1$. Par la suite seulement quatre d'entre eux se sont révélés inexacts.

Le dépouillement des résultats nous a fait adopter comme séquence la plus probable celle correspondant à la valeur $a = +$ du symbole.



Projection de la structure suivant l'axe Ox.

Les sections tridimensionnelles de densités électroniques parallèles au plan yOz, réalisées à partir des 236 signes obtenus ont permis de placer les atomes de la molécule avec une approximation suffisante pour commencer l'affinement (R = 0,43).

TABLEAU I.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
O (1)	0,371	0,0180	0,174
O (2)	0,101	0,0650	—0,495
O (3)	—0,284	0,1110	—0,032
N (4)	0,233	0,0420	—0,162
N (5)	0,057	0,0705	0,074
C (6)	0,233	0,0425	0,036
C (7)	0,087	0,0700	—0,324
C (8)	—0,122	0,0955	—0,077
C (9)	—0,093	0,1060	—0,285
C (10)	—0,322	0,0950	—0,456
C (11)	—0,015	0,1665	—0,273
C (12)	—0,177	0,2080	—0,316
C (13)	0,216	0,1795	—0,212
C (14)	—0,112	0,2635	—0,296
C (15)	0,280	0,2350	—0,197
C (16)	0,119	0,2765	—0,238

L'affinement à trois dimensions a été effectué par la méthode des moindres carrés sur ordinateur « I. B. M.-1620 ».

Le coefficient de reliabilité est actuellement égal à 0,13 avec un coefficient moyen d'agitation thermique de 2 $Å^2$.

Les paramètres atomiques sont indiqués par le tableau I.

Sur la figure sont représentées les projections de la structure parallèlement à l'axe Ox.

Actuellement l'affinement tridimensionnel est poursuivi de façon à préciser les positions des atomes ainsi que leurs agitations thermiques anisotropes.

(*) Séance du 22 janvier 1968.

(1) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comparaison de deux supports de chromatographie gaz-liquide : polytétrafluoroéthylène et support siliceux déshydroxylé.* Note (*) de MM. **William Jequier** et **Jacques Robin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avons confirmé que la rétention relative α de deux solutés convenablement choisis varie lorsqu'on étudie leur séparation par chromatographie gaz-liquide isotherme sur plusieurs colonnes réalisées en imprégnant un même support par une même phase stationnaire, mais en proportions différentes. Dans le cas des solutés benzène et hexane normal, le squalane étant le solvant, nous avons constaté qu'aux forts taux d'imprégnation d'un support siliceux, α tend vers un minimum de 1,45. Aux faibles taux, les valeurs plus élevées de α témoignent de la manifestation d'interactions spécifiques entre le benzène et le support.

Nous avions pensé qu'en adoptant un support chimiquement inerte en polytétrafluoroéthylène, ce phénomène devait disparaître. En fait, nous avons vu apparaître un effet inverse : si la limite de α est inchangée dans le cas de fortes imprégnations, α décroît, au contraire, aux faibles taux.

Cette constatation nous a conduits à étudier, de façon plus approfondie, la rétention d'une série de 18 hydrocarbures de différents types ([2]) sur squalane, le support étant soit un composé siliceux déshydroxylé (« Chromosorb P » lavé aux acides et traité à l'hexaméthyldisilazane, en bref P-HMDS), soit un polytétrafluoroéthylène (« Chromosorb T » en « téflon 6 », en bref T).

La granulométrie des supports est comprise entre 0,250 et 0,350 mm pour P-HMDS et entre 0,250 et 0,420 mm pour T. Le taux d'imprégnation est déduit des pesées des supports et du squalane dont on fait une solution éthérée. Il est compris entre 1 et 25 % en poids par rapport au support). Les colonnes en verre sont en forme de U, de 1 m de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur. Le poids de remplissage de chaque colonne, rapporté aux poids des matières premières mises en œuvre, permet de connaître la masse m_f de phase stationnaire par colonne. Les essais proprements dits ont lieu à 62 ± 0,1°C, l'hydrogène étant utilisé comme gaz vecteur à un débit voisin du débit optimal pour chaque colonne. Les mélanges binaires d'hydrocarbures ont été injectés en différentes quantités (1, 0,5 et 0,2 μl) afin de pouvoir déterminer par extrapolation à quantité injectée nulle les volumes de rétention absolus V_N et les rétentions relatives α.

Si, pour chaque soluté, on porte V_N en fonction de m_f, les points expérimentaux vérifient sensiblement la loi linéaire bien connue $V_N = (K/\rho_f)\, m_f$ où K est le coefficient de partage et ρ_f la masse volumique du squalane à la température considérée. On constate toutefois que les points expérimentaux correspondant aux colonnes de support T se situent légèrement au-dessus de la droite relative au support P-HMDS. De la sorte, la droite moyenne correspondant au support T ne passe pas par l'origine. De plus,

aux faibles valeurs de m_f (correspondant aux faibles taux d'imprégnation) les points expérimentaux sont tous assez nettement décalés vers le haut.

Les hydrocarbures étudiés étant apolaires, il ne peut s'agir d'une adsorption à l'interface gaz-liquide ([3]) et nous sommes conduits à admettre une légère adsorption gaz-solide.

Si l'on porte α en fonction de m_f, on obtient des courbes de formes différentes selon la nature de chacun des deux solutés considérés.

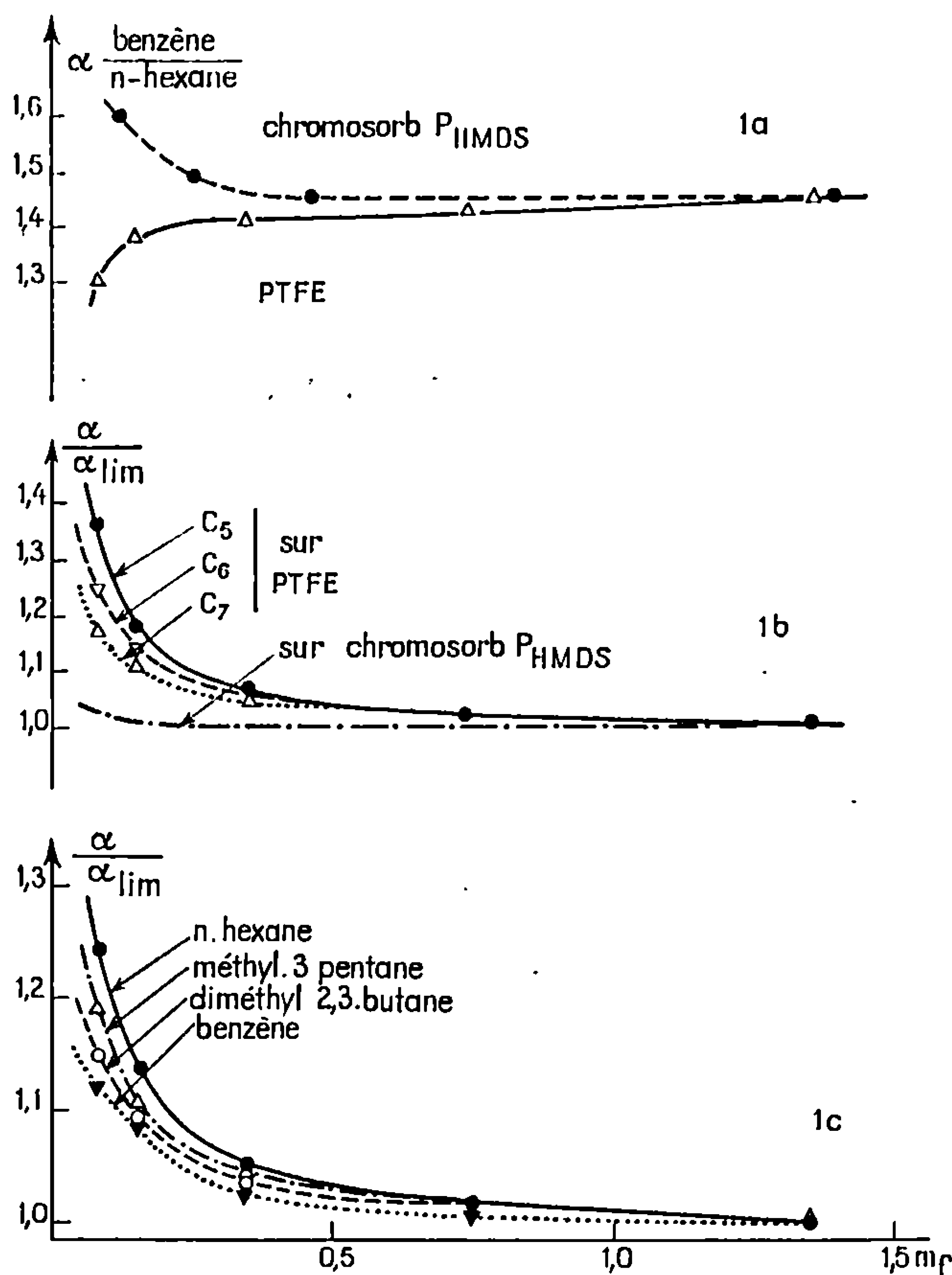


Fig. 1

Le phénomène mentionné au début de cette Note s'observe dans le cas où la rétention relative d'un hydrocarbure comme le benzène est exprimée par rapport à une paraffine normale telle que l'hexane (*fig.* 1 *a*).

Les rétentions relatives des paraffines normales par rapport aux cyclo-paraffines telles que cyclohexane restent constantes dans le cas du support P-HMDS. Par contre, dans celui du support T, on constate aux faibles taux d'imprégnation une augmentation des rétentions relatives des paraffines normales. Ces valeurs élevées de α sont d'autant plus fortes que la paraffine est plus courte. Ces phénomènes sont bien mis en évidence sur la figure 1 *b*, dans laquelle on a porté en fonction de m_f le quotient

des rétentions relatives des paraffines normales C_5, C_6, C_7, par rapport au cyclohexane par les valeurs limites de α correspondant aux taux d'imprégnation élevés ($\gtrsim$ 10 %).

L'ensemble de ces observations est l'indice d'une adsorption préférentielle, sur support en polytétrafluoroéthylène faiblement imprégné, des paraffines linéaires par rapport au benzène et aux cycloparaffines (alors que sur support siliceux le benzène est plus adsorbé que les alcanes et les cycloalcanes). Elle est d'autant plus importante que l'alcane normal est plus léger. Le benzène apparaît également plus adsorbé que les cycloalcanes, tandis que les paraffines ramifiées se classent de façon intermédiaire comme l'illustre la figure 1 c relative à quelques hydrocarbures en C_6.

Ces adsorptions préférentielles de paraffines linéaires semblent liées à la structure et à la texture particulières du polytétrafluoroéthylène, qui est constitué de chaînes linéaires non réticulées mais agglomérées et enchevêtrées. Ceci lui confère une surface spécifique assez élevée (environ 8 à 10 m^2/g mesurée par la méthode B. E. T. à l'azote) et une porosité totale faible (0,6 à 0,7 ml/g). Notons que la répartition des diamètres des pores est étalée dans le domaine de 50 à 0,06 μ où nous en avons effectué la mesure.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) G. BLANDENET, *Thèses Dr. Sc.*, Lyon, 1965; G. BLANDENET et J. ROBIN, *J. Gas Chromatography*, 1966, p. 288.

(2) Pentane *n*, hexane *n*, heptane *n*; méthyl-2 pentane, méthyl-3 pentane, diméthyl-2.2 butane, diméthyl-2.3 butane, triméthyl-2.2.3 butane, méthyl-2 hexane, méthyl-3 hexane, diméthyl-2.2 hexane, diméthyl-2.4 hexane, diméthyl-2.5 hexane; cyclopentane, méthylcyclopentane, cyclohexane, méthylcyclohexane; benzène.

(3) R. L. MARTIN, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 347.

(*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique, Institut national des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mécanisme de la fixation du potassium gazeux par les trioxydes de molybdène et de tungstène.* Note (*) de MM. **Henri Kessler** et **André Hatterer**, présentée par M. Georges Champetier.

Le potassium gazeux agit sur les oxydes MoO_3 et WO_3 en divers stades : adsorption, addition avec formation de bronzes alcalins, puis dismutation de K_xMeO_3 en βMe et $K_{2+\varepsilon}MeO_4$ qui donne ensuite par insertion la phase $K_{2,06}MeO_4$ avec éventuellement une adsorption. La réactivité des bronzes K_xWO_3, vis-à-vis du potassium est mise en évidence.

La fixation ménagée du potassium gazeux par les trioxydes MeO_3 cristallisés (Me = Mo, W) donne deux types de mélanges : $K_{1,5}MeO_3$ et K_2MeO_3, constitués de métallates I, $K_{2+\varepsilon}MeO_4$ ou de phases II, $K_{2,06}MeO_4$ et de métaux βMe (proportions 3 : 1). A l'aide des techniques déjà décrites [1] nous avons essayé de préciser la cinétique et le mécanisme de formation des dérivés tungstiques, et accessoirement de leurs homologues molybdiques plus complexes.

Après traitement de l'oxyde à 280°C par le potassium gazeux sous 6.10^{-2} torr, les produits microcristallisés hétérogènes colorés K_xMeO_3 sont chauffés pendant 4 jours à 280 puis 500°C sous 10^{-5} torr. Certains stades intermédiaires, obtenus irréversiblement dans nos conditions après 30 mn à 1 h, sont particulièrement intéressants :

— $K_{0,33}WO_3$ bleu foncé : bronze hexagonal avec un peu d'homologue quadratique;

— $K_{0,54}WO_3$ bleu foncé : bronzes hexagonal et quadratique avec un peu des phases I et βW;

— $K_{1,09}WO_3$ brun violet : bronze quadratique ainsi que les phases I et βW avec probablement des traces de bronze cubique (liseré jaune sur certains cristaux).

D'autres phases mal cristallisées ou en faibles proportions non décelables sur les radiocristallogrammes [7] ne sont pas exclues, en particulier les oxydes WO_m avec $2,98 \leqq m \leqq 2,00$.

De même l'oxyde MoO_3 semble également donner d'abord les bronzes alcalins monocliniques $K_{0,26}MoO_3$ rouge et $K_{0,28}MoO_3$ bleu [4]. Mais les homologues quadratique $K_{0,5}MoO_3$ bleu [3] et cubique $K_{0,9}MoO_3$ rouge [3] ne sont pas caractérisés ensuite à côté des phases I et β Mo.

Ainsi, les produits-limite semblent se former à partir de bronzes alcalins intermédiaires. Cette évolution admissible pour les bronzes K_xMoO_3 relativement réactifs (puisque décomposés par les acides) doit être vérifiée sur leurs homologues tungstiques connus pour leur inertie chimique.

Pour ce faire, deux types de bronzes, $K_{0,30}WO_3$ hexagonal bleu [2] et $K_{0,50}WO_3$ quadratique rouge violet [2], sont traités séparément par le potassium gazeux durant 3 à 4 jours. Les produits bruts obtenus K_2WO_3, transformés en $K_{1,5}WO_3$ après chauffage sous 10^{-5} torr, sont des mélanges de β Me et de phases II puis I, identiques à ceux issus directement de WO_3. Or, l'action de Li ou Na gazeux sur les bronzes M_xWO_3 correspondants

donne les phases usuelles α W et M_2WO_4 ([5]). La variété β W, accompagnée des métallates I et II encore hypothétiques avec ces ions alcalins (1 γ), apparaîtrait peut-être dans des conditions plus ménagées.

Compte tenu d'autres observations ([1]), le métal alcalin est fixé par l'oxyde WO_3, puis ses dérivés en cinq stades au moins.

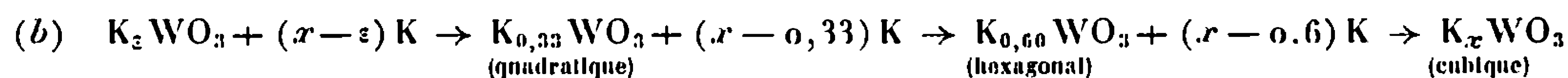
— *Adsorption sur l'oxyde* ($0 < x \leqq 0{,}05$) pendant les premières minutes :



$$(a) \qquad WO_3 + xK \rightleftharpoons K_xWO_3 \text{ bleu.}$$

Un chauffage à 400°C sous 10^{-5} torr régénère l'oxyde jaune pâle et le potassium.

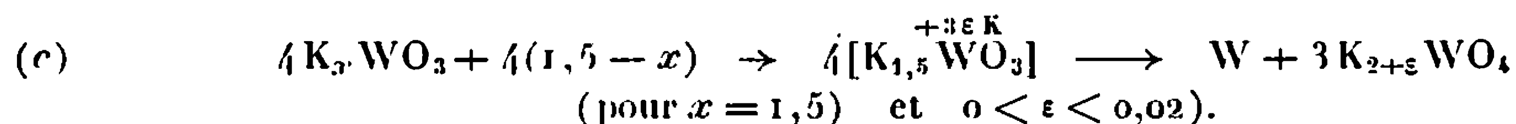
— *Addition formant des bronzes alcalins* ($0{,}05 < x < 0{,}9$ à 1) :



$$(b) \quad K_\varepsilon WO_3 + (x-\varepsilon)K \rightarrow \underset{\text{(quadratique)}}{K_{0,33}WO_3} + (x-0{,}33)K \rightarrow \underset{\text{(hexagonal)}}{K_{0,60}WO_3} + (x-0{,}6)K \rightarrow \underset{\text{(cubique)}}{K_xWO_3}$$

La symétrie s'améliore, tandis que le potassium occupe progressivement les interstices du réseau d'octaèdres WO_6 ([2]). D'ailleurs, des métaux non alcalins donnent également les bronzes correspondants avec WO_3 et V_2O_5 ([6]).

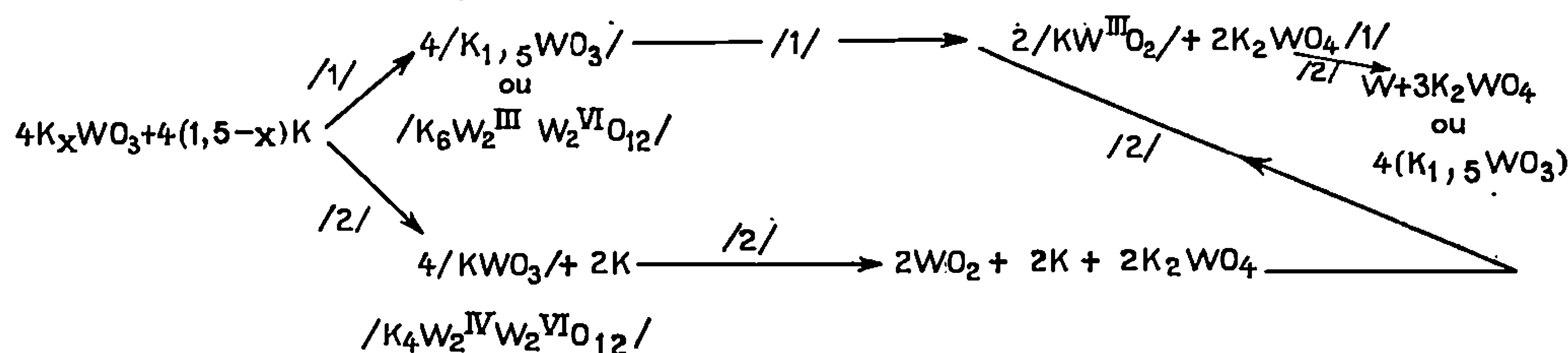
— *Dismutation en métallate* I *et métal* β ($0{,}9$ à $1 < x \leqq 1{,}5$) :



$$(c) \qquad 4K_xWO_3 + 4(1{,}5-x) \rightarrow 4[K_{1,5}WO_3] \xrightarrow{+3\varepsilon K} W + 3K_{2+\varepsilon}WO_4$$
$$(\text{pour } x = 1{,}5) \quad \text{et} \quad 0 < \varepsilon < 0{,}02).$$

La répartition des particules et des énergies dans le bronze cubique fixant du potassium entraîne une dismutation pour un seuil $1{,}5 - x$ non encore déterminé.

Deux mécanismes simples retiennent notre attention :



Le moins hypothétique des divers intermédiaires instables non décelés, est le tungstite [KWO_2], déjà envisagé (1 γ) pour expliquer l'action du potassium sur WO_2. Un mécanisme du second type paraît le plus probable, eu égard surtout à la dismutation du bronze cubique Cd_xWO_3 en $CdWO_4$ et γ W_4O_{11} pour $0{,}115 < x < 0{,}2$ ([6]).

— *Inclusion-insertion réversible dans le métallate* I ($1{,}5 < x \leqq 2$) :



$$(d) \qquad 3K_2WO_4 + W + 3bK \rightleftharpoons 3K_{2+b}WO_4 + W \qquad \text{avec} \quad 0 < b \leqq 0{,}66.$$

La fixation de potassium labile *b* par le métallate K_2WO_4 (1 γ) dépend de la tension de vapeur P_K du métal alcalin agissant pendant plusieurs jours.

— *Adsorption réversible sur le mélange* K_2WO_3 ($0 < \varepsilon \leqq 0{,}05$) fonction de P_K :



$$(e) \qquad K_2WO_3 + \varepsilon K \rightleftharpoons K_{2+\varepsilon}WO_3.$$

Cet effet n'apparaît que par augmentation de la pression P_K [1].

Pour MoO_3, un mécanisme semblable est confirmé par la thermogravimétrie différentielle isobare isotherme (1 α). En outre, les autres métaux alcalins (Na, Rb, Cs) paraissent agir comme le potassium [1]. Une étude physicochimique est en cours pour préciser le mécanisme de formation puis de dismutation des « bronzes » et « métallites » alcalins.

(*) Séance du 26 février 1968.

[1] H. KESSLER, A. HATTERER et A. HEROLD, *The alkali metals* (*International Symposium*, Nottingham, 1966), Special Publication n° 22, The Chem. Soc., London, 1967, p. 465; H. KESSLER, *Thèse*, Strasbourg, 1966; A. HATTERER, H. KESSLER et CL. RINGENBACH, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 286 et 328, citant leurs publications antérieures.

[2] A. MAGNELI, *Arkiv Kemi*, 1, 1949, p. 213 et *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315; A. MAGNELI et B. BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 372.

[3] T. A. BITHER, J. L. GILLSON et H. S. YOUNG, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1559.

[4] A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT et A. FERRETTI, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 545; N. C. STEPHENSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 241; J. GRAHAM et A. D. WADSLEY, *Ibid.*, 20, 1966, p. 93.

[5] M. E. STRAUMANIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 679; M. E. STRAUMANIS et S. S. HSU, *Ibid.*, 72, 1950, p. 4027.

[6] D. VANDEVEN, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 228; *cf.* aussi les travaux de P. HAGENMULLER et coll. sur les bronzes de vanadium et de tungstène.

[7] Radiocristallogrammes exécutés par le Laboratoire de Chimie minérale E.S.C.M., Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S., E.S.C.M.,
3, *rue A.-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de la phase* HgV_2O_6 *obtenue à haute température.* Note (*) de MM. **Jacques Angenault** et **Alexandre Rimsky**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de la phase HgV_2O_6 « haute température » a été déterminée sur monocristal. La symétrie est orthorhombique, le groupe d'espace D_{2h}^{15}, *Pbca* et les paramètres $a = 14{,}43$ Å, $b = 5{,}894$ Å, $c = 4{,}925$ Å. Le réseau est constitué d'enchaînement par les sommets de bipyramides trigonales VO_5 suivant les directions x et z : les feuillets ainsi formés, parallèles au plan Oyz, sont reliés suivant x par les atomes de mercure. On a donc dans la direction x une alternance de plans constitués d'atomes de mercure et de feuillets vanadium-oxygène. Cette structure apporte des informations complémentaires sur la cristallochimie du vanadium. La détermination expérimentale nous paraît vérifier les conclusions de Bachmann et Barnes concernant la covalence double du vanadium et identifie la présence de l'ion vanadyle dans le solide $(O=V=O)^+$, qui s'associe à des ions oxymercure $(O—Hg—O)^{--}$ dans un assemblage à caractère essentiellement ionique : on a bien deux ions vanadyle associés à un ion oxymercure pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble.

L'étude du système $HgO-V_2O_5$ nous a donné entre autres deux phases cristallines HgV_2O_6. L'une des variétés n'est obtenue qu'à température suffisamment élevée et se conserve par refroidissement. On a isolé un monocristal du mélange fondu, recuit 15 jours à 540°C et refroidi lentement (5°C/h).

La détermination de la structure a été effectuée par la méthode de l'atome lourd (Hg). L'hypothèse établie, nous avons utilisé le programme d'affinement par essai et contrôle de Rimsky et Borène [1]. L'affinement final a été effectué à l'aide d'un programme de moindres carrés utilisant la matrice complète de Busing et Lévy [2], avec introduction d'un facteur d'agitation thermique isotrope. Le coefficient de reliabilité des cristallographes prend une valeur de 0,080 pour les 229 taches des strates *hk*0, *hk*1 et *hk*2. Le tableau résume les positions atomiques :

	Positions de Wyckoff.	x.	y.	z.	B(Å²).
Hg	4 (*a*)	0	0	0	0,32
V	8 (*c*)	0,329	0,065	0,027	0,36
$O_{(1)}$	8 (*c*)	0,096	0,812	0,332	1,48
$O_{(2)}$	8 (*c*)	0,121	0,359	0,380	0,97
$O_{(3)}$	8 (*c*)	0,243	0,612	0,258	1,10

Discussion de la structure. — *Environnement du mercure.* — L'atome de mercure, placé en un centre de symétrie, se trouve entouré de six atomes d'oxygène proches voisins, qui se correspondent deux à deux (*fig.* 1).

Cet environnement est comparable à celui trouvé pour la structure de HgO orthorhombique ([3]) : Aurivillius mentionne 2,01, 2,79 et 2,90 Å pour les liaisons Hg—O. On a donc ici un octaèdre d'oxygène moins déformé renfermant le mercure. La longueur de 2,01 Å suggère un caractère homopolaire type *sp* de la liaison ([3]) $Hg—O_{(2)}$. On peut donc émettre l'hypothèse d'une entité $(O—Hg—O)^{--}$, formée par deux liaisons $Hg—O_{(2)}$ de 2,01 Å, en remarquant que $O_{(2)}$ n'assure qu'une liaison lâche avec le vanadium voisin : $V_{(z=0,027)}—O_{(2)}$: 2,24 Å (*fig.* 1).

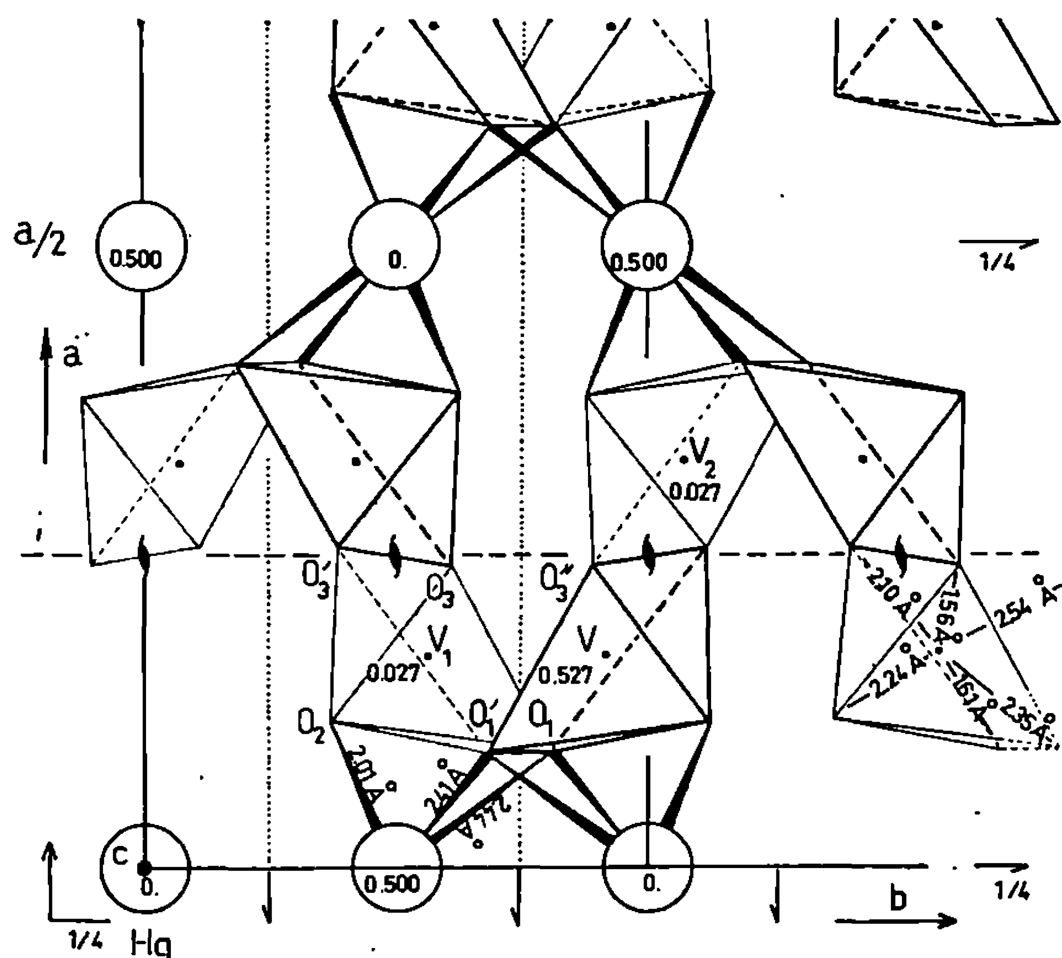


Fig. 1. — Projection cotée de la structure parallèlement à l'axe $\vec{c}$ sur le plan *ab*.

Environnement du vanadium. — On a reporté sur la figure 1 les distances V—O des six atomes d'oxygène les plus proches du vanadium. Il n'est pas en fait très logique, selon Bachmann et Barnes ([4]), de considérer la distance de 2,54 Å entre un vanadium et un oxygène comme correspondant à une liaison effective, d'autant plus qu'ici cet oxygène est très solidement relié, par une liaison très courte de 1,56 Å (*fig.* 1), à un vanadium voisin. Nous ne prenons donc en considération que les cinq autres oxygène; pour une raison de clarté des figures, nous avons adopté la configuration autour du vanadium d'une pyramide à base rectangulaire déformée.

Selon des calculs précédents ([4]), les liaisons courtes $V—O_{(3)}$ et $V—O'_{(1)}$ respectivement de 1,56 et 1,61 Å sont en excellent accord avec l'hypothèse d'une liaison covalente double V=O. On peut donc admettre une entité (O=V=O) monovalente positive en remarquant que les oxygène

de cette dernière sont reliés aux atomes métalliques voisins par de grandes distances, ce qui milite en faveur de cette entité (*fig.* 1) :

$$V_{(z=0,527)}—O_{(3)} : 2,10 Å ; \quad V_{(z=0,527)}—O_{(4)} : 2,54 Å ; \quad V_{(z=0,527)}—O'_{(1)} : 2,35 Å ;$$
$$Hg_{(z=0,500)}—O'_{(1)} : 2,41 Å ; \quad Hg_{(z=0,0)}—O'_{(1)} : 2,44 Å.$$

Description de la structure. — La structure est un enchaînement de bipyramides trigonales VO_5 liées par quatre de leurs sommets suivant les directions *y* et *z* (*fig.* 2). Ces enchaînements forment un feuillet vanadium-oxygène parallèle au plan O*yz*. Le dernier sommet de chaque bipyramide se trouve alternativement de part et d'autre de ce feuillet, et à sa surface; il est relié à un atome de mercure assurant la liaison de deux feuillets

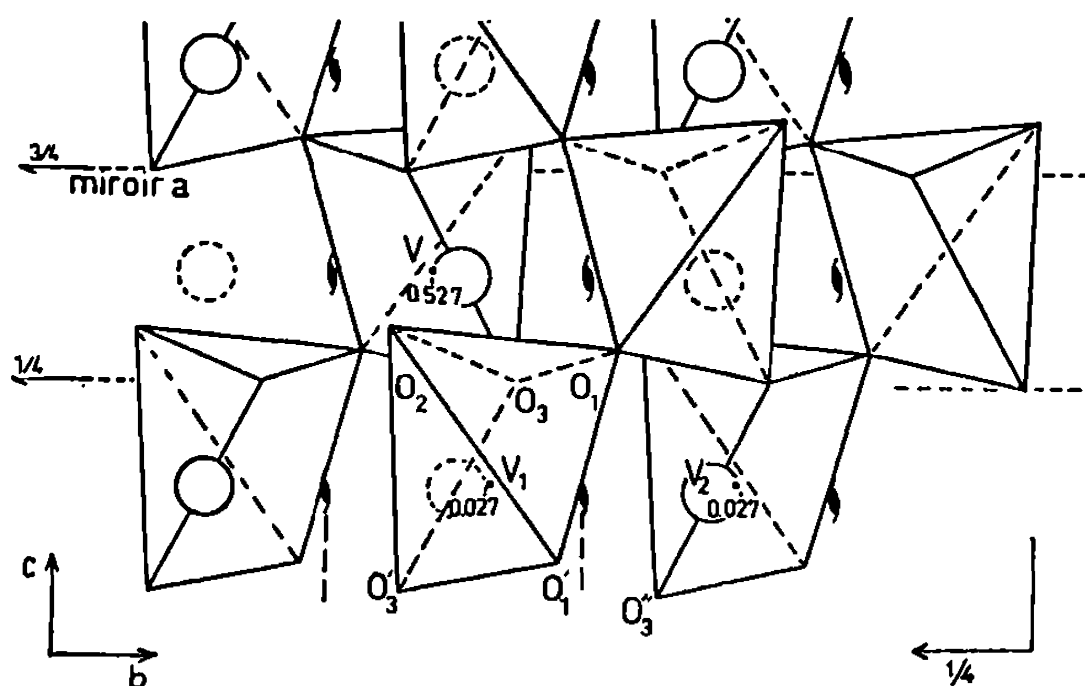


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{a}$ sur le plan *bc*.

adjacents. On observe donc dans la direction *x* (*fig.* 2) une succession de plans O*yz* constitués alternativement d'atomes Hg et de feuillets vanadium-oxygène. On s'explique aisément la valeur élevée du paramètre *a*, 14,43 Å, du fait de l'insertion entre les feuillets d'atomes de mercure volumineux.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. Borène, *Thèse*, Paris, 1967, n° C. N. R. S. A. O. 1121.
(2) W. R. Busing et H. A. Lévy, Programme ORFLS (sur ordinateur « CDC 3600 »).
(3) K. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1413.
(4) H. G. Bachmann et W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 215.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie associé au C.N.R.S.*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e
et *Chaire de Chimie minérale de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique de* $Te(OH)_6$. Note (*) de MM. **Christian Avinens** et **Hubert Petit**, présentée par M. Jean Wyart.

Détermination précise, pour les deux variétés allotropiques de l'acide orthotellurique, des paramètres de mailles et indexation des diagrammes Debye-Scherrer.

De nombreuses méthodes de préparation de l'acide orthotellurique $Te(OH)_6$ ont été décrites ([1]). On sait depuis les travaux de Kirkpatrick et Pauling ([2]), puis de Gossner et Krauss ([3]) que cet acide possède deux formes cristallines : une variété cubique et une variété monoclinique qui constitue la forme stable à la température ambiante. Lors de nos premières préparations, nous avons eu des difficultés à obtenir séparément l'une de l'autre. Les conditions précises d'obtention de chacune d'elles seront décrites ailleurs.

L'étude radiocristallographique de $Te(OH)_6$ monoclinique a été conduite sur monocristal par les méthodes du cristal tournant et du rétigraphe. Les diagrammes Debye-Scherrer sont obtenus au goniomètre à compteur avec le rayonnement K_{α_1} du cuivre. La position des raies de diffraction est repérée à 1 ou 2/100 de degré près, ce qui permet de préciser la valeur des paramètres. Les caractéristiques de la maille sont :

$$a = 6,494 \pm 0,006 \text{ Å}, \quad b = 9,318 \pm 0,004 \text{ Å}, \quad c = 8,333 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$\beta = 99^{\circ}68 \pm 0^{\circ}03, \quad V = 497,1 \pm 0,8 \text{ Å}^3, \quad \rho_x = 3,068 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$$

pour Z = 4 molécules/maille.

Le tableau I permet de constater les extinctions suivantes :

— la raie *hkl* est éteinte si $h + k = 2n + 1$;

— la raie *hol* est éteinte si $l = 2n + 1$.

Elles correspondent à deux groupes d'espace : C_{2h}^{6}(C 2/*c*) ou C_s^4(C *c*). Les résultats très différents de Gossner et Krauss ne permettent pas d'indexer le diagramme de poudre.

Le tableau II présente le diagramme Debye-Scherrer de $Te(OH)_6$ cubique dont les caractéristiques de la maille sont :

$$a = 15,680 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad V = 3\,855 \pm 3 \text{ Å}^3, \quad \rho_x = 3,163 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3, \quad Z = 32.$$

Il y a extinction des plans *hkl* si $h + k = 2n + 1$ et $k + l = 2n + 1$; des plans *hhl* pour $l = 2n + 1$; des plans *hko* pour $h + k = 4n + 2$.

TABLEAU I.

Diagramme Debye-Scherrer de Te $(OH)_6$ *monoclinique.*

h k l.	*d* (obs.).	θ (obs.).	θ (calc.).
$\bar{1}$ 1 1...	4,751	9,33	9,335
0 2 0...	4,662	9,51	9,516
1 1 1...	4,187	10,60	10,609
0 0 2...	4,107	10,81	10,809
$\bar{1}$ 1 2...	3,487	12,76	12,775
2 0 0...	3,202	13,92	13,925
0 2 2...	3,082	14,47	14,477
$\bar{2}$ 0 2...	2,761	16,20	16,208
$\bar{1}$ 3 1...	2,707	16,53	16,532
2 2 0...	2,639	16,97	16,975
1 3 1...	2,586	17,33	17,312
$\bar{1}$ 1 3...			17,363
$\bar{2}$ 2 2...	2,374	18,93	18,930
0 4 0...	2,330	19,30	19,307
1 1 3...	2,304	19,53	19,535
0 4 1...	2,241	20,10	20,101
2 2 2...	2,092	21,60	21,605
0 0 4...	2,0526	22,04	22,028
$\bar{2}$ 2 3...	2,0490	22,08	22,106
$\bar{1}$ 3 3...	2,0324	22,27	22,278
0 4 2...	2,0290	22,31	22,341
$\bar{3}$ 1 2...	1,9918	22,75	22,750
3 1 1...	1,9426	23,36	23,367
1 3 3...	1,8863	24,10	24,080
2 4 0...	1,8841	24,13	24,138
0 2 4...	1,8804	24,18	24,197
$\bar{3}$ 1 3...	1,8056	25,25	25,263
0 4 3...	1,7723	25,76	25,728
$\bar{3}$ 3 1...			25,784
3 1 2...	1,7421	26,24	26,210
$\bar{2}$ 2 4...			26,247
1 5 1...	1,7323	26,40	26,412
3 3 1...	1,6731	27,41	27,413
2 4 2...	1,6520	27,79	27,804
$\bar{1}$ 1 5...	1,6342	28,12	28,120
$\bar{2}$ 4 3...	1,6299	28,20	28,221
2 0 4...	1,6101	28,58	28,585
4 0 0...	1,5998	28,78	28,770
1 3 4...			28,781
$\bar{3}$ 1 4...			28,814
$\bar{4}$ 0 2...	1,5828	29,12	29,097
$\bar{3}$ 3 3...			29,118
0 6 0...	1,5536	29,72	29,733
0 2 5...	1,5494	29,81	29,810
3 3 2...	1,5405	30,00	29,981
0 4 4...			29,999
3 1 3...			30,026
$\bar{4}$ 2 1...	1,5326	30,17	30,172
$\bar{1}$ 5 3...			30,201
2 2 4...	1,5212	30,42	30,412
1 1 5...	1,5104	30,66	30,662
$\bar{4}$ 2 2...	1,4994	30,91	30,905
$\bar{2}$ 4 4...	1,4625	31,78	31,792
0 6 2...	1,4523	32,03	32,021
$\bar{3}$ 5 1...	1,4100	33,11	33,119
$\bar{3}$ 1 5...	1,4059	33,22	33,214
2 6 0...	1,3966	33,47	33,453
$\bar{4}$ 0 4...	1,3795	33,94	33,935
1 3 5...	1,3728	34,13	34,126
$\bar{1}$ 1 6...			34,146
$\bar{2}$ 6 2...	1,3533	34,69	34,688
0 6 3...	1,3509	34,76	34,762
$\bar{4}$ 2 4...	1,3231	35,60	35,606
4 4 0...	1,3193	35,72	35,727
1 5 4...			35,737
$\bar{4}$ 4 2...	1,3094	36,03	36,018
$\bar{3}$ 5 3...			36,037
2 6 2...	1,2940	36,53	36,524
$\bar{1}$ 7 1...			36,527
$\bar{3}$ 3 5...			36,553
$\bar{2}$ 2 6...	1,2918	36.60	36,645
1 7 1...	1,2810	36,96	36,980
1 5 5...	1,2384	38,46	38,418
0 6 4...			38,448

Elles correspondent au groupe d'espace O_h^8 (F *d* 3 *c*). Nos résultats sont en accord avec ceux de Passerini et Rollier (4).

Cependant l'attribution des indices 553 aux plans de distance interréticulaire $d = 2{,}0394$ Å ne permettrait pas d'écarter les groupes d'espace O^4, O_h^7 et T_h^4. Seule une étude structurale plus détaillée actuellement en cours permettra de conclure.

TABLEAU II.

Diagramme Debye-Scherrer de Te $(OH)_6$ *cubique.*

h k l.	*d* (obs.).	θ (obs.).	θ (calc.).
2 2 2...	4,521	9,81	9,797
4 0 0...	3,917	11,34	11,332
4 4 0...	2,769	16,15	16,134
5 3 1...	2,650	16,90	16,895
6 2 0...	2,479	18,10	18,100
6 2 2...	2,361	19,04	19,017
4 4 4...	2,261	19,92	19,987
7 3 1...	2,0394	22,19	22,168
8 0 0...	1,9584	23,16	23,140
6 6 2...	1,7970	25,38	25,356
8 4 0...	1,7514	26,09	26,064
8 4 4...	1,5988	28,80	28,771
10 2 2... / 6 6 6...	1,5078	30,72	30,697
8 8 0...	1,3860	33,76	33,763
10 6 2...	1,3247	35,55	35,537
12 0 0... / 8 8 4...	1,3060	36,14	36,120
12 4 0...	1,2392	38,43	38,416
10 6 6...	1,1948	40,14	40,109
12 4 4...	1,1816	40,68	40,669
8 8 8...	1,1308	42,93	42,896
14 2 2... / 10 10 2...	1,0977	44,56	44,557
12 8 0...	1,0872	45,11	45,110
12 8 4...	1,0475	47,33	47,325
14 6 2... / 10 10 6...	1,0205	49,00	48,994
14 6 6...	0,95795	53,52	53,531
16 4 0... / 12 8 8...	0,95028	54,15	54,112
16 4 4... / 12 12 0...	0,92369	56,50	56,476
14 10 2... / 10 10 10...	0,90492	58,34	58,303
12 12 4...	0,89888	58,97	58,925
16 8 0...	0,87663	61,48	61,491
18 2 2... / 14 10 6...	0,86068	63,50	63,518
16 8 4...	0,85546	64,21	64,217
12 12 8...	0,83572	67,17	67,167
18 6 2...	0,82211	69,54	69,589
16 8 8...	0,80018	74,28	74,285

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XIII, 2e fasc., 1960, p. 2020.
(2) KIRKPATRICK et PAULING, *Z. Krist.*, 63, 1926, p. 502.
(3) GOSSNER et KRAUSS, *Z. Krist.*, 88, 1934, p. 298.
(4) PASSERINI et ROLLIER, *Atti Accad. Lincei*, 21, 1935, p. 364.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* $MF\text{-}FeF_2$ (M = Li, Na, Rb, Tl). Note (*) de MM. **Alain Tressaud, Robert de Pape, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes $MF\text{-}FeF_2$ (M = Li, Na, Rb, Tl) permet de mettre en évidence plusieurs phases inédites de formulation $MFeF_3$ et M_2FeF_4 dont les données cristallographiques ont été précisées. Les structures de ces phases sont liées à l'arrangement des octaèdres FeF_6.

L'action des fluorures de divers éléments monovalents sur le fluorure ferreux FeF_2 entre dans le cadre d'une étude systématique entreprise au laboratoire sur les composés fluorés contenant du fer II et III [(1), (2), (3)]. Dans un Mémoire précédent l'un d'entre nous isolait trois phases dans le système $KF\text{-}FeF_2$: $KFeF_3$ déjà signalé antérieurement, $K_3Fe_2F_7$ et K_2FeF_4, dont les structures étaient précisées (4).

Les réactions ont été effectuées en tubes scellés de platine. Les systèmes à base de lithium, de sodium et de rubidium ont été étudiés à 700°C, celui du thallium à 300°C en raison de la volatilité de TlF. Les résultats sont indépendants du mode de refroidissement. Tous les produits obtenus ont une coloration blanche.

1° *Le système* $LiF\text{-}FeF_2$. — Même à 1000°C aucune réaction n'apparaît entre LiF et FeF_2.

Nous n'avons pas observé en particulier de phase spinelle Li_2FeF_4 analogue à Li_2NiF_4 (5).

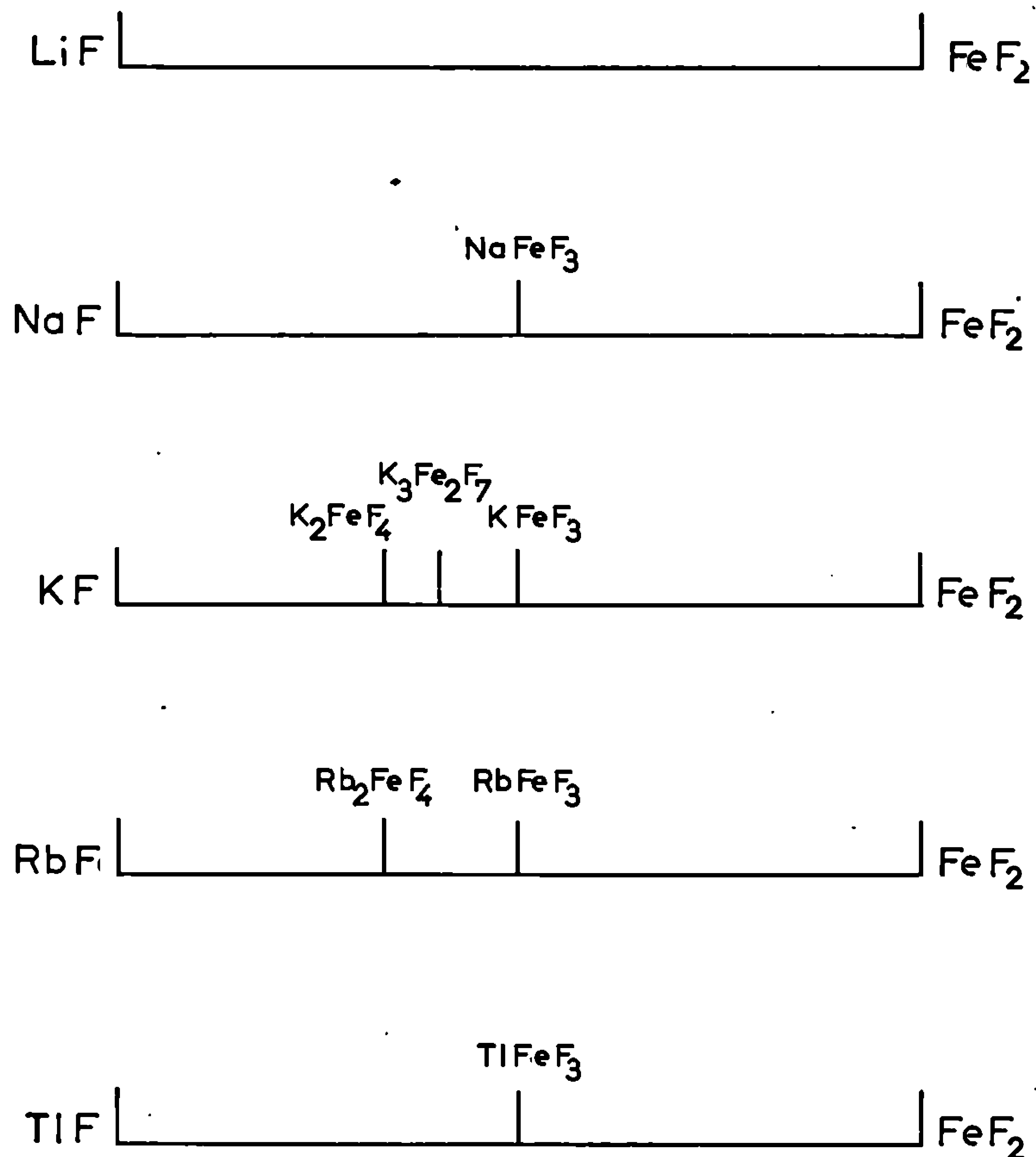
2° *Le système* $NaF\text{-}FeF_2$. — Une seule phase a été mise en évidence : $NaFeF_3$ précédemment signalée par D. J. Machin et R. S. Nyholm (6). Une mesure par A. T. D. montre que $NaFeF_3$ fond sans se décomposer à 788 ± 10°C.

Nous avons précisé ses caractères cristallographiques : de symétrie orthorhombique sa structure est de type $GdFeO_3$ (7), avec les paramètres : $a = 5{,}495 \pm 0{,}005$ Å, $b = 5{,}672 \pm 0{,}005$ Å, $c = 7{,}890 \pm 0{,}010$ Å (groupe D_{2h}^{16}). La densité mesurée ($d_{exp} = 3{,}52 \pm 0{,}01$) impose quatre motifs $NaFeF_3$ par maille.

3° *Le système* $RbF\text{-}FeF_2$. — Outre une phase perovskite cubique $RbFeF_3$ signalée par M. Kestigian (8), nous avons mis en évidence une phase nouvelle : Rb_2FeF_4. Sa température de fusion est de 730 ± 10°C.

Rb_2FeF_4 cristallise dans le système quadratique avec les paramètres $a = 4{,}20 \pm 0{,}02$ Å, $c = 13{,}38 + 0{,}02$ Å. La densité mesurée pycnométri-

quement ($d_{exp} = 4{,}22 \pm 0{,}05$) impose deux motifs par maille. Le groupe d'espace D_{4h}^{17} est compatible avec les extinctions observées. Tout comme K_2FeF_4 (4), Rb_2FeF_4 est isotype de Sr_2TiO_4 [(9), (10)]. La structure de ces phases dérive de celle de la perovskite par insertion de couches sup-



plémentaires de composition MF (M = K, Rb) : les couches d'octaèdres de composition $(FeF_4)_n$ sont séparées par deux plans contenant l'atome monovalent.

4° *Le système* $TlF-FeF_2$. — L'étude du système $TlF-FeF_2$ n'a permis de mettre en évidence qu'une seule phase, de formule $TlFeF_3$. Elle fond avec volatilisation de TlF à 665 ± 10°C.

$TlFeF_3$ possède une structure perovskite cubique. Le paramètre, affiné par la méthode de Bradley et Jay, est : $a = 4{,}188 \pm 0{,}002$ Å. Les intensités observées et calculées du diagramme Debye-Scherrer sont en bon accord : le coefficient de reliabilité est égal à 0,19. La densité observée ($d_{exp} = 6{,}95 \pm 0{,}10$) impose un motif par maille.

La figure résume les résultats obtenus pour l'ensemble des systèmes MF-FeF_2 (M = Li, Na, K, Rb, Tl). Trois types de formulation sont mis en évidence : $MFeF_3$, $M_3Fe_2F_7$ et M_2FeF_4. Ils diffèrent par le nombre de sommet mis en commun par les octaèdres FeF_6, respectivement égal à 6, 5 ou 4.

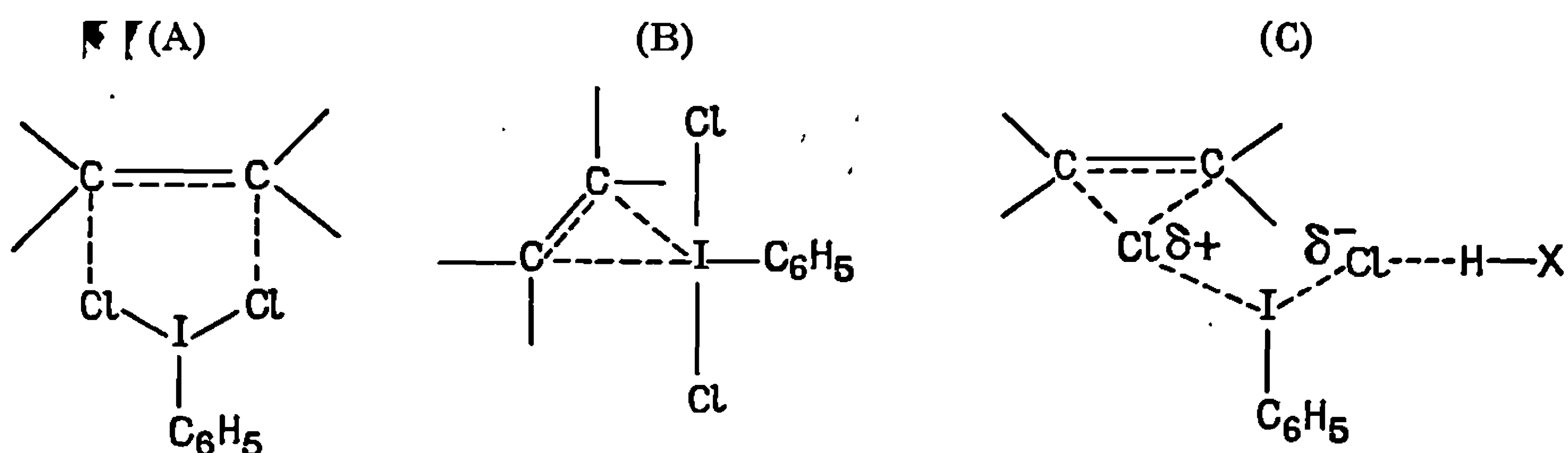
(*) Séance du 11 mars 1968.
(1) R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.
(2) A. TRESSAUD, *Doctorat de 3e cycle*, Bordeaux, 1967.
(3) J. RAVEZ, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 4375.
(4) R. DE PAPE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3489.
(5) W. RÜDORFF et J. KANDLER, *Naturw.*, 44, 1957, p. 418.
(6) D. J. MACHIN et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1500.
(7) S. GELLER, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1236.
(8) M. KESTIGIAN, F. D. LEIPZIGER, W. J. CROFT et R. GUIDOBONI, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1462.
(9) S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 538.
(10) S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 54.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les mécanismes des réactions du dichlorure d'iodobenzène et des composés éthyléniques.* Note (*) de MM. SERGE MASSON et ANDRÉ THUILLIER, présentée par M. Georges Champetier.

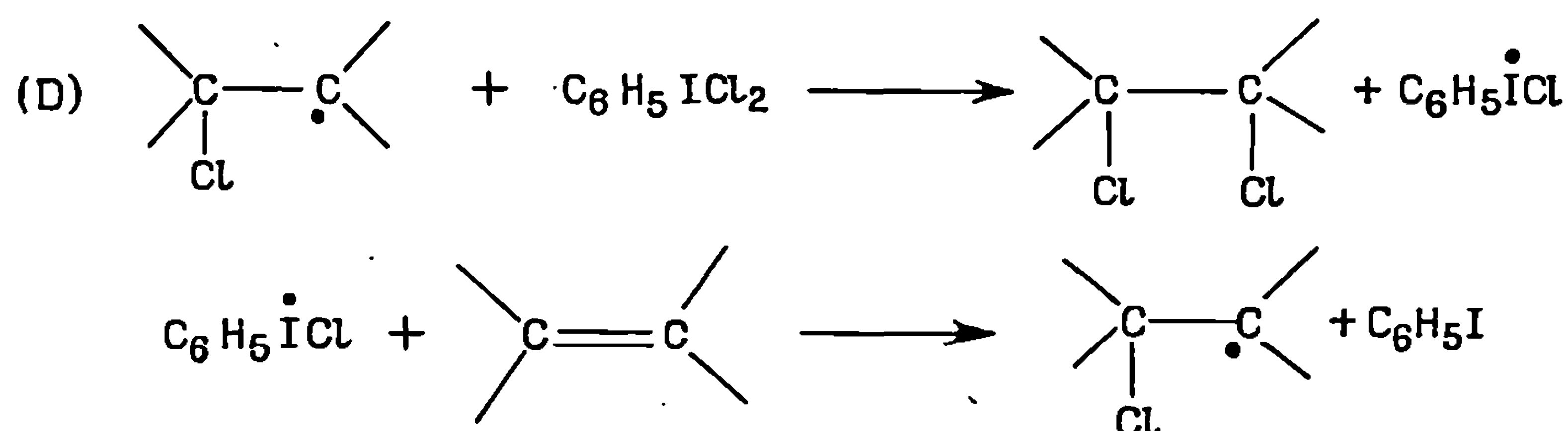
Les réactions des composés éthyléniques et du dichlorure d'iodobenzène sont interprétées par un mécanisme radicalaire. Un mécanisme ionique peut intervenir dans certaines conditions expérimentales, mais il ne semble pas que l'hypothèse d'une réaction concertée soit justifiée.

D. D. Tanner et G. C. Giddley viennent de montrer que la compétition entre une réaction radicalaire et une réaction ionique plus lente permet d'interpréter les résultats d'une étude détaillée de la chloration du norbornène par le dichlorure d'iodobenzène ([14]). Si ce réactif en tant qu'agent de chloration des doubles liaisons a été signalé par de nombreux auteurs ([1]), le problème du mécanisme de la réaction est resté discuté; G. F. Bloomfield a été le premier à proposer un mécanisme radicalaire ([2]) mais D. H. Barton et E. Miller ([3]) ont proposé un mécanisme concerté (schéma A) pour expliquer la *cis*-addition observée sur le benzoate de chlolestéryle. Divers auteurs ont signalé des réactions de *trans*-addition [([4]), ([5]), ([6])] et la possibilité d'une addition latérale perpendiculaire (schéma B) pour justifier ces résultats a été envisagée ([8]). Enfin, en présence d'acide fort, un mécanisme ionique apparaît comme possible (schéma C) ([9]).



Nous avons, quant à nous, étudié les réactions du dichlorure d'iodobenzène et d'un certain nombre de composés éthyléniques [([7]), ([12]), ([15])]. Tous les résultats observés sont en accord avec un mécanisme radicalaire (schéma D) lorsque la réaction est initiée thermiquement ou photochimiquement; un mécanisme ionique, favorisé par l'addition d'un acide fort, pouvant intervenir en l'absence d'initiation de la réaction radicalaire. Nous avons signalé ce résultat ([12]) et S. J. Cristol et G. W. Nachtigall ([13]) ont également proposé un mécanisme radicalaire pour la réaction du benzonorbornadiène et du dichlorure d'iodobenzène. La réaction des

hydrocarbures saturés et du dichlorure d'iodobenzène procède par un tel mécanisme [(10), (11)].



Les résultats que nous avons obtenus avec la Δ-9.10 octaline 1 et le norbornadiène 3 ne peuvent résulter d'une addition concertée et impliquent une réaction par étapes. C'est ainsi que dans le cas de la Δ-9.10 octaline 1 nous avons isolé la dichloro-9.10 décaline *trans* 2. Le norbornadiène conduit, en proportions sensiblement équivalentes aux deux composés

$C_6H_5ICl_2$, $HCCl_3$, reflux

1 → 2

6

$C_6H_5ICl_2$, $HCCl_3$, reflux

3 → 4 + 5

$C_6H_5ICl_2$, $HCCl_3$, 20° ou CF_3COOH, $HCCl_3$, reflux

7 → 9 + 10

$C_6H_5ICl_2$, $HCCl_3$ reflux ou (U.V.), N_2

7 → 8

dichlorés 4 et 5. Des dérivés du nortricyclène sont également obtenus par addition radicalaire du *p*-toluène sulfochlorure sur le norbornadiène ([16]). Par action du chlore, on obtient également le composé 6 et l'addition ionique du brome sur 3 conduit aux trois composés bromés correspondant à 4, 5 et 6 ([17]).

Avec irradiation ultraviolette et sous courant d'azote, la chloration par le dichlorure d'iodobenzène du dibenzobicyclo-[2.2.2]-octatriène 7 donne lieu exclusivement à une *trans*-addition et le composé obtenu 8 est bien celui attendu d'une réaction radicalaire, les réactions ioniques étant accompagnées pour ce système d'un réarrangement du squelette carboné [([18]), ([19])]. Dans le chloroforme à reflux nous avons observé la formation de 5 à 18 % des composés de réarrangements 9 et 10 indiquant une faible participation d'une réaction ionique. Par contre, à 20° et à l'obscurité, ou dans le chloroforme à reflux en présence d'acide trifluoracétique nous n'avons obtenu que les composés réarrangés 9 et 10.

(*Schéma page précédente*).

Les structures des composés nouveaux 2, 4, 5 et 6 résultent de l'analyse de leurs spectres R. M. N. et infrarouge et de la mesure de leur moment dipolaire. Ces résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 4 mars 1968.

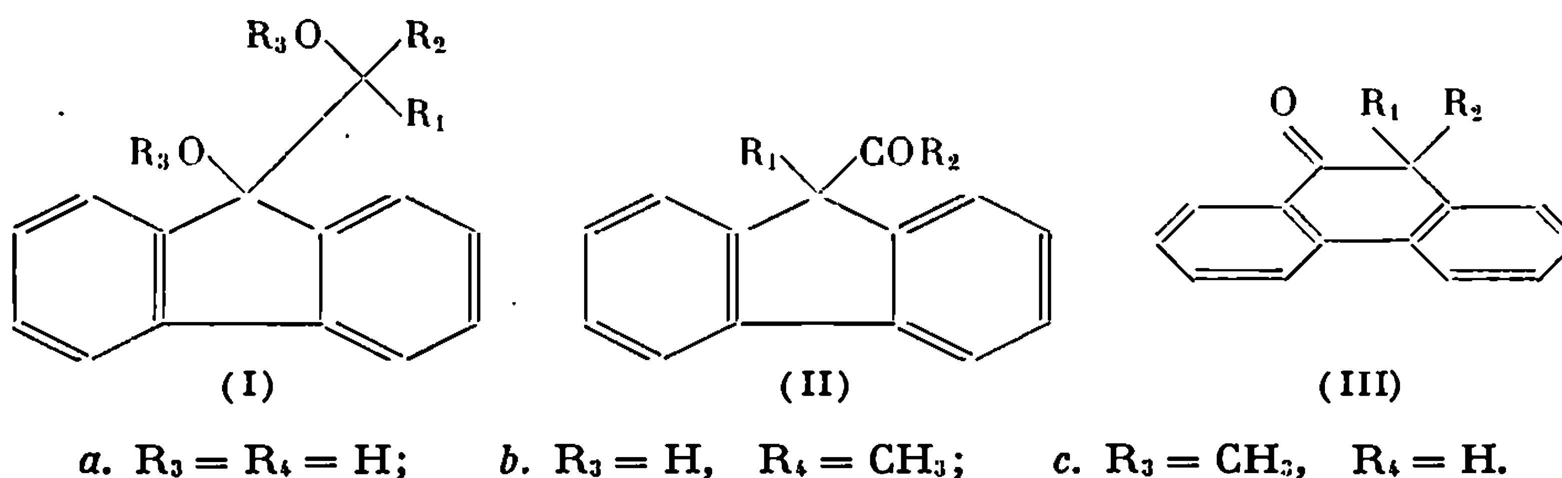
(1) D. F. Banks, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 243, pour une bibliographie récente.
(2) G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 114.
(3) D. H. Barton et E. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 370.
(4) S. J. Cristol, F. R. Stermetz et C. S. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4939.
(5) R. K. Summerbell et H. E. Lunk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4802.
(6) M. Mousseron, R. Jacquier, R. Henry et M. Mousseron-Canet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 629.
(7) S. Masson et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2707.
(8) R. Jacquesy et J. Levisalles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 396.
(9) J. L. Cotter, L. J. Andrews et R. M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4692.
(10) D. F. Banks, E. S. Huyser et J. Kleinberg, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 3692.
(11) D. D. Tanner et P. B. Van Bostelen, *J. org. Chem.*, 32, 1967, p. 1517.
(12) S. Masson et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 748.
(13) S. J. Cristol et G. W. Nachtigall, *J. org. Chem.*, 32, 1967, p. 3727.
(14) D. D. Tanner et G. C. Giddley, *J. org. Chem.*, 33, 1968, p. 38.
(15) S. Masson et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1189.
(16) S. J. Cristol et J. A. Reeder, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 2182.
(17) S. Winstein et M. Shatavsky, *Chemistry and Industry*, 1956, p. 56.
(18) D. D. Tanner et B. G. Brownlee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 771.
(19) S. J. Cristol, R. P. Arganbright et D. D. Tanner, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 1374.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de Caen, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition d'hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols et de méthoxy-9 fluorényl-9 carbinols en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. JACQUES ROUZAUD, ROBERT PERZ, Mlles JACQUELINE BOYER et GERMAINE CAUQUIL, transmise par M. Max Mousseron.

On étudie le comportement d'hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols dans l'acide sulfurique. Il se révèle analogue à celui de leurs monoéthers. Ceci permet une comparaison entre l'effet donneur du groupement fluorénique et celui du groupement phényle.

On sait que les glycols (I *a*) sont transposés par l'acide sulfurique en cétones fluoréniques (II) ou phénanthréniques (III), suivant que les deux radicaux R_1 et R_2 sont alcoyles ou aryles ([1]). La transposition d'un glycol (I *a*) (R_1 = alcoyle, R_2 = phényle) restait à étudier et présentait de l'intérêt comme nouveau mode de synthèse des cétones (II) et (III) ([2]).



a. $R_3 = R_4 = H$; *b*. $R_3 = H$, $R_4 = CH_3$; *c*. $R_3 = CH_3$, $R_4 = H$.

Mais le glycol (I *a*) ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$) s'altère rapidement ([3]) et nous n'avons pu atteindre, avec un rendement convenable, aucun des cétols nécessaires à la préparation du glycol (I *a*) ($R_1 = C_2H_5$, $R_2 = C_6H_5$). Seule une petite quantité d'hydroxy-9 benzoyl-9 fluorène a pu être obtenue par hydrolyse du bromo-9 benzoyl-9 fluorène ([3]) :

F 122° (éther de pétrole-benzène); spectre ultraviolet (EtOH) λ_{max} mμ (log ε) 229 (4,48), 238 (4,48); spectre infrarouge (CCl_4) : $\nu_{(OH)} = 3\,425$ cm⁻¹; $\nu_{(C=O)} = 1667$ cm⁻¹.

Signalons que, dans les mêmes conditions, l'α-bromodiphénylacétophénone s'hydrolyse avec un excellent rendement ([4]), ce qui est un nouvel exemple de la différence de réactivité entre le benzoyl-9 fluorène et la diphénylacétophénone ([5]).

N'ayant pu obtenir les glycols (I *a*) ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$ ou C_2H_5), nous nous sommes intéressés aux monoéthers (I *b*) et (I *c*). En effet, malgré des études beaucoup moins nombreuses [([1]), ([6])], les transpositions des monoéthers sont souvent considérées comme analogues à celles des α-diols correspondants. Si cette analogie se vérifie dans la série du fluorène, le problème posé pourra être résolu par l'étude de la transposition des composés (I *b*) ou (I *c*).

Les composés (I *b*) n'ont pu être préparés par la méthode de H. Normant [7], mais nous pensions les obtenir comme d'autres méthoxy-carbinols [8] par ouverture de l'époxyde (IV), formé par action de l'acide paranitroperbenzoïque sur le méthoxy-1' benzylidène-9 fluorène [5]. Mais cet époxyde, ou ne réagit pas ou se transpose en (III) ($R_1 = OCH_3$, $R_2 = C_6H_5$) sous l'action des organométalliques (organolithiens, organomagnésiens mixtes et symétriques).

(IV) F 118° (éther de pétrole); spectre ultraviolet : 239 (4,63), 268 (4,09); spectre R. M. N. ($CDCl_3$) : CH_3 à $\delta = 3{,}42$.

(III) ($R_1 = OCH_3$, $R_2 = C_6H_5$: F 163° (éther de pétrole-benzène); spectre ultraviolet : 244 (4,60), 332 (3,66); spectre infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O} = 1698\ cm^{-1}$; spectre R. M. N. ($CDCl_3$) : CH_3 à $\delta = 3{,}34$.

Signalons, de plus que la méthode d'autoxydation de composés du type benzalfluorène ne paraît pas utilisable pour la synthèse d'éthers bitertiaires [9].

Par contre, les éthers (I *c*) ont été obtenus par action des organomagnésiens sur le benzoyl-9 ou l'acétyl-9 méthoxy-9 fluorène déjà décrits [[10], [11]].

(I *c*) ($R_1 = R_2 = C_6H_5$) F 167°; spectre ultraviolet : 232 (4,39), 241 (4,3), 276 (4,05); spectre R. M. N. (DMSO) : $\delta_{CH_3} = 2{,}72$, $\delta_{OH} = 5{,}75$.

(I *c*) ($R_1 = R_2 = CH_3$) F 52°; spectre ultraviolet : 227 (4,38), 235 (4,29), 284 (4,11); spectre R. M. N. (DMSO) : $\delta_{CH_3} = 2{,}76$, $\delta_{C(CH_3)_2} = 0{,}98$.

(I *c*) ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) F 117°; spectre ultraviolet : 230 (4,36), 238 (4,28), 276 (4,06); spectre R. M. N. (DMSO) : $\delta_{OCH_3} = 2{,}75$, $\delta_{C-CH_3} = 1{,}65$, $\delta_{OH} = 5{,}35$.

(I *c*) ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_2H_5$) F 116°; spectre ultraviolet : 228 (4,36), 236 (4,26), 276 (4,07); spectre R. M. N. (DMSO) : $\delta_{OCH_3} = 2{,}75$, $\delta_{OH} = 5{,}01$, CH_2 quartet à 2,58, C—CH_3 triplet à 0,58 (J = 6 c/s).

Les spectres ultraviolets des monoéthers ne se distinguent de ceux des glycols correspondants que par l'absence de la bande vers 307 mµ, déjà signalée pour d'autres fluorénols [12] :

(I *a*) ($R_1 = R_2 = C_6H_5$) 234 (4,33), 240 (4,21), 270 (4,07), 307 (3,26) (spectre erroné en 2).
(I *a*) ($R_1 = R_2 = CH_3$) 228 (4,37), 235 (4,27), 276 (4,13), 308 (3,53).
(I *a*) ($R_1 = R_2 = C_2H_5$) 232 (4,38), 238 (4,30), 278 (4,09), 310 (3,43).

Nous avons tout d'abord comparé le comportement en milieu acide des glycols (I *a*) et des méthoxycarbinols (I *c*) pour lesquesl $R_1 = R_2 = CH_3$ ou C_6H_5. Les résultats suivants ont été obtenus après séparation par cristallisation fractionnée et chromatographie sur colonne d'alumine (traitement qui n'altère ni les glycols ni leurs monoéthers).

$R_1 = R_2 = CH_3$	(I *a*) donne	65 % de (II);
	(I *b*) »	66 % de (II).
$R_1 = R_2 = C_6H_5$	(I *a*) donne	5 % de (II) et 75 % de (III);
	(I *b*) »	4 % de (II) et 65 % de (III).

Ces résultats confirment ceux décrits par Meerwein [1] pour les glycols (I *a*), mise à part une petite quantité de (II) ($R_1 = R_2 = C_6H_5$) isolée dans la transposition de (I *a*) ($R_1 = R_2 = C_6H_5$). Ils montrent

surtout que, dans la série du fluorène, les glycols dialcoylés et diphénylés se comportent de façon analogue à leurs monoéthers, vis-à-vis de l'acide sulfurique.

Pour les composés dans lesquels R_1 = alcoyle, R_2 = phényle, on peut s'attendre à des résultats intermédiaires entre ceux décrits ci-dessus. Il en est bien ainsi, puisque :

(I *c*) ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$) donne 60 % de (II) et des traces de (III).
(I *c*) ($R_1 = C_2H_5$, $R_2 = C_6H_5$) » 30 % de (II) et 10 % de (III).

De plus, dans chaque cas, on obtient la cétone fluorénique formée par migration du radical phényle, ce qui est en accord avec les données de la littérature pour la transposition pinacolique.

Il résulte de l'ensemble de ce travail que, dans l'acide sulfurique, d'une part les monoéthers de glycol tertiaire-tertiaire de la série du fluorène ont un comportement identique à celui des glycols correspondants, d'autre part, le groupement fluorénique se manifeste comme moins nucléophile que deux groupements phényles mais plus donneur qu'un seul.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) H. MEERWEIN, *Ann.*, 396, 1913, p. 200.
(2) J. ROUZAUD, G. CAUQUIL et J. BOYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 583.
(3) J. BOYER, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Montpellier, 1962.
(4) C. L. STEVENS et J. J. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 718.
(5) J. P. BOISSET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1253.
(6) J. B. LEY et C. A. VERNON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2987.
(7) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 459.
(8) C. L. STEVENS et W. HOLLAND, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 782.
(9) R. LOMBARD et B. MUCKENSTURM, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 193 et Communication privée.
(10) G. F. HENNION et B. R. FLECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3253.
(11) A. WERNER, *Chem. Ber.*, 39, 1906, p. 1287.
(12) D. W. M. ANDERSON et NEIL CAMPBELL, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 783.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 82, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

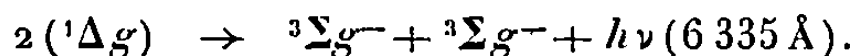


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la production chimique d'oxygène singulet par chimiluminescence.* Note (*) de MM. **Pierre Douzou**, **Jean Capette** et **Jean-Pierre Gout**, présentée par M. Francis Perrin.

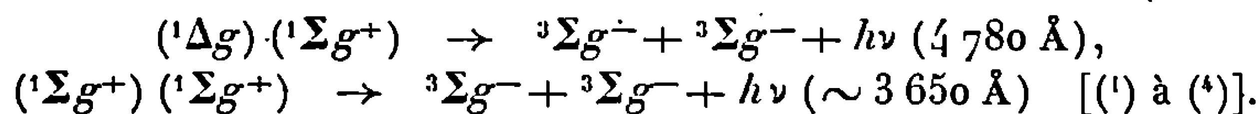
Les auteurs ont mis au point une technique qui permet de déclencher à volonté certaines émissions de chimiluminescence dues à la mise en jeu d'oxygène singulet et de mettre ainsi à profit leur intensité pour en pratiquer l'analyse spectrale.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par l'hypochlorite (ClO^-) libère des molécules d'oxygène excité à l'état singulet et douées de propriétés spectroscopiques remarquables et notamment d'une émission de chimiluminescence attribuable en ordre principal à l'interaction de deux molécules dans l'état ($^1\Delta g$) :



$$2\,(^1\Delta g) \rightarrow {}^3\Sigma g^- + {}^3\Sigma g^- + h\nu\,(6\,335\ \text{Å}).$$

D'autres fréquences peuvent être émises résultant des interactions :



$$(^1\Delta g)(^1\Sigma g^+) \rightarrow {}^3\Sigma g^- + {}^3\Sigma g^- + h\nu\,(4\,780\ \text{Å}),$$
$$(^1\Sigma g^+)(^1\Sigma g^+) \rightarrow {}^3\Sigma g^- + {}^3\Sigma g^- + h\nu\,(\sim 3\,650\ \text{Å}) \quad [(1) \text{ à } (4)].$$

Chaque fréquence ainsi émise est transférable sur des molécules aptes à les recevoir et qui peuvent ensuite se désactiver par fluorescence [(4), (5)].

La chimiluminescence indique donc la mise en jeu d'oxygène singulet au cours de réactions dont elle est en marge (accidentelle) puisque l'oxygène initialement responsable de l'émission est normalement engagé dans des réactions d'oxydation.

En vue d'expérimenter ultérieurement sous ce rapport des réactions mettant en jeu des systèmes enzymatiques oxydasiques et peroxydasiques, nous nous sommes intéressés à l'aspect technique des processus de chimiluminescence.

A ce sujet, on sait que la réaction de décomposition de H_2O_2 par ClO^-, mais aussi comme nous l'avons vérifié par la catalase, détermine une émission spontanée, intense et analysable. On peut l'enregistrer sous la forme de « pics » consécutifs produits par l'addition goutte à goutte d'une solution de H_2O_2.

Lorsque la décomposition de H_2O_2 s'effectue en présence d'un substrat aromatique, les molécules de ce dernier sont susceptibles d'intervenir de diverses manières :

En décomposant H_2O_2 (cas du luminol), en captant l'oxygène singulet sous forme d'un « oxyde » transitoire ($R-O_2$), en le libérant ultérieurement, puis en absorbant les photons émis par les espèces doubles 2 ($^1\Delta g$),

ou $(^1\Sigma g^+)(^1\Delta g)$, ou $(^1\Sigma g^+)(^1\Sigma g^+)$ et en se désactivant ensuite par fluorescence.

On comprend que la chimiluminescence, processus déjà accidentel, soit de faible intensité et de longue durée, caractères qui peuvent en compromettre l'observation et l'analyse.

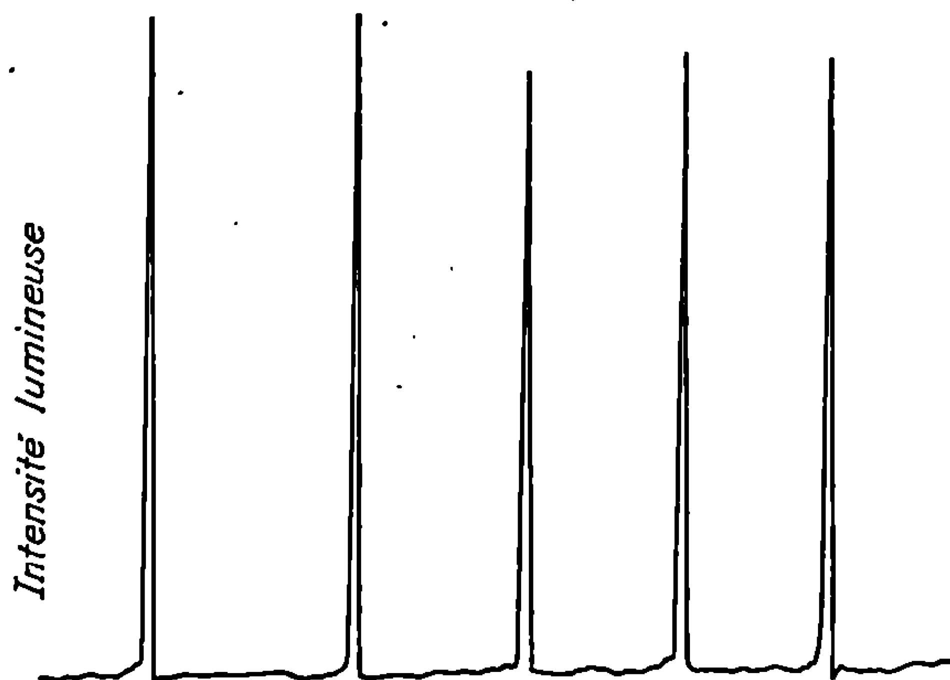


Fig. 1. — Système ClO^--H_2O_2.
(2 ml ClONa 0,1 N dans NaOH 1 N; H_2O_2 0,7 M.)

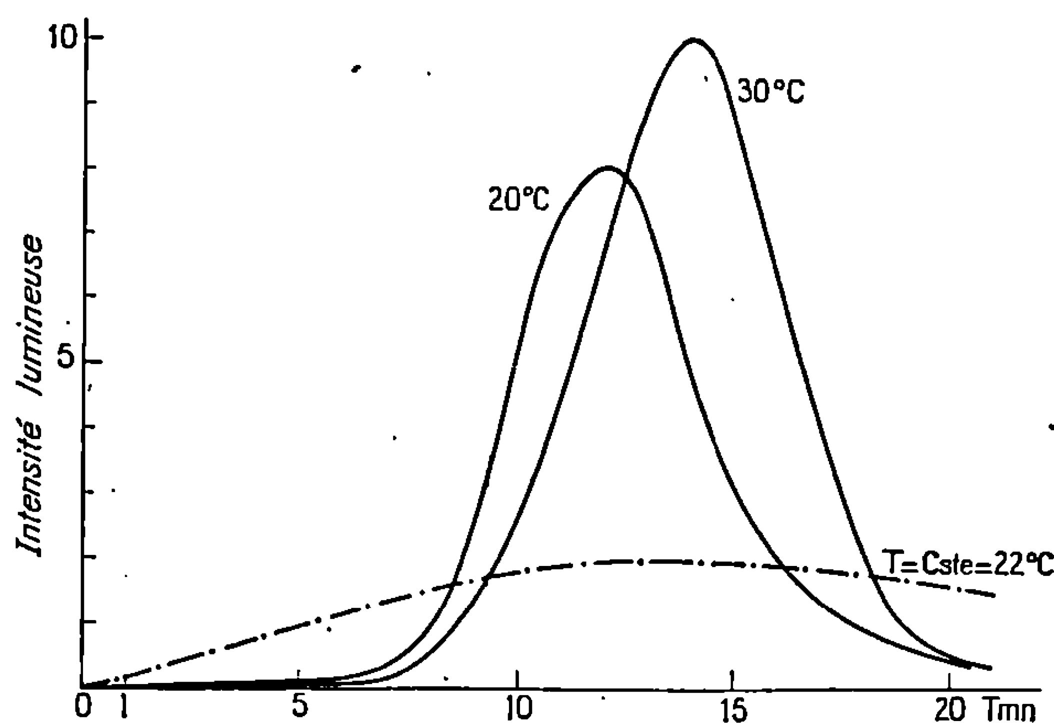


Fig. 2. — Système FMN-H_2O_2.
(2 ml FMN, 5.10^{-5} M; 2 ml Fe^{2+}; EDTA, 5.10^{-3} M; 2 ml H_2O_2, 0,7 M; pH 8.)

Pour influencer la cinétique et le rendement de chimiluminescence, nous avons misé sur la stabilisation par le froid du complexe transitoire X — O_2 dont la décomposition serait ultérieurement commandée par effet de température.

Le principe de l'expérimentation correspondante est le suivant : Le mélange des réactifs engendrant de l'oxygène singulet s'opère à 0°C et en solution aqueuse encore fluide. Cette température est maintenue plusieurs minutes au cours desquelles on peut suivre l'évolution spectrale

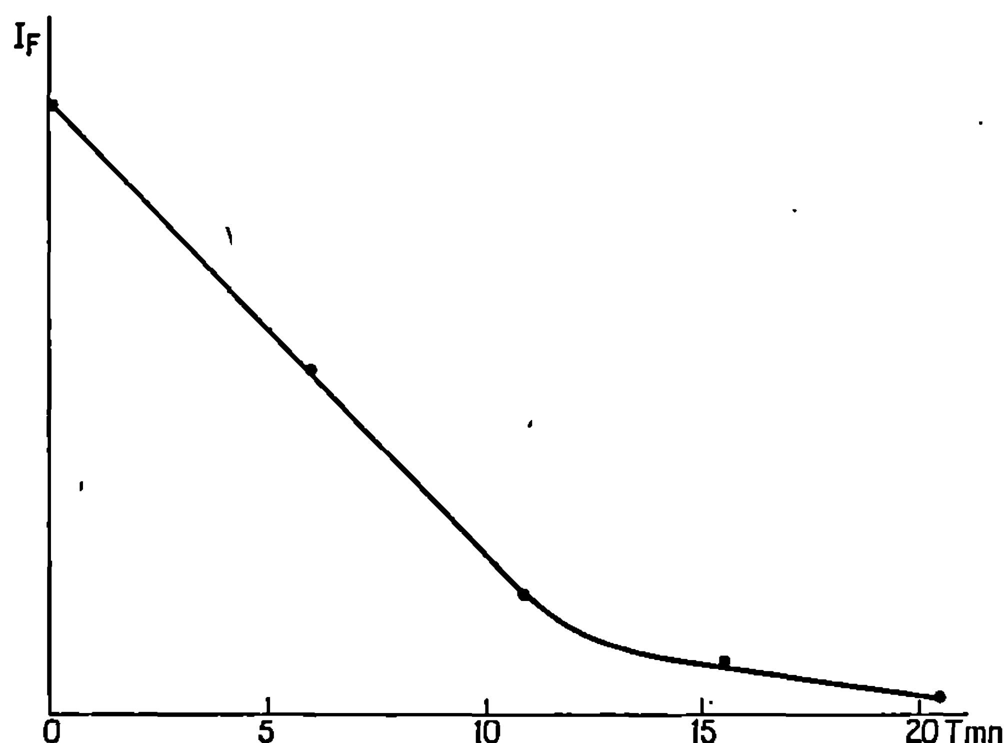


Fig. 3. — Système FMN-H_2O_2.
Évolution de la fluorescence à 0°C.
(2 ml FMN, 5.10^{-5} M; 2 ml Fe^{2+}; EDTA, 5.10^{-3} M; 2 ml H_2O_2, 0,7 M; pH 8.)

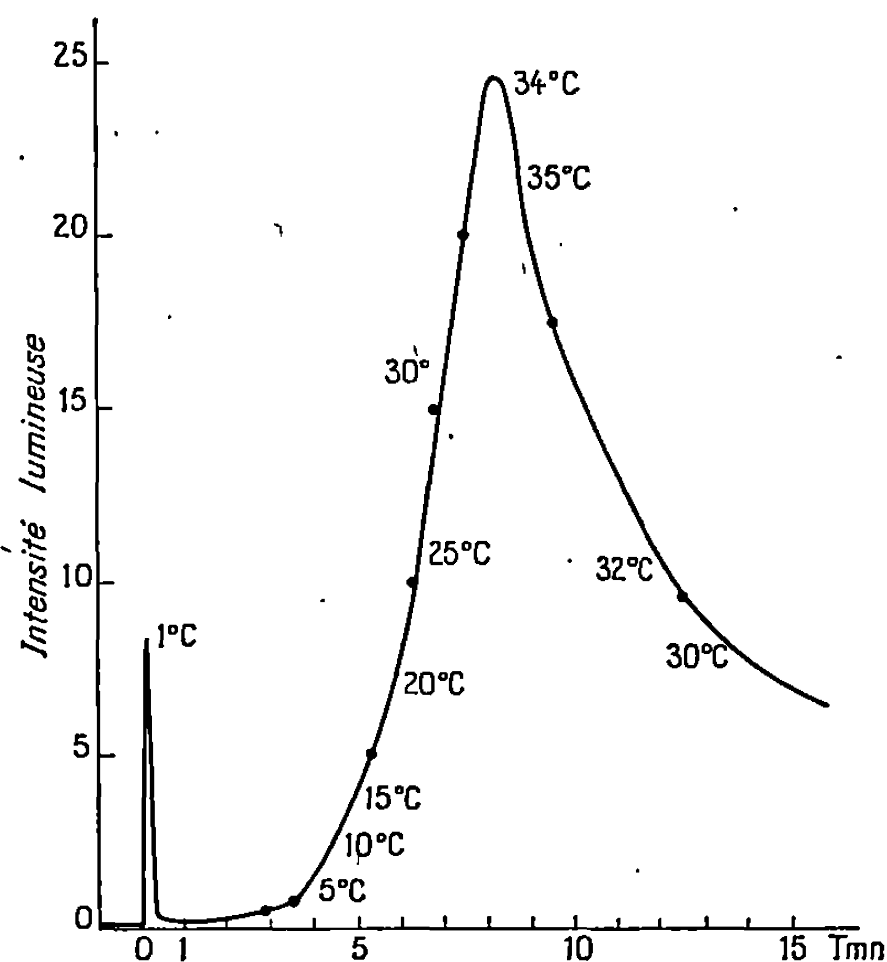


Fig. 4. — Système luminol-H_2O_2.
(2 ml luminol, 5.10^{-4} M; 1 ml H_2O_2, 0,7 M; pH 8.)

(absorption, fluorescence) du substrat aromatique impliqué dans la chimiluminescence.

Cette dernière est déclenchée par l'élévation contrôlée de la température. Détectée par un photomultiplicateur approprié, elle est alors enregistrée et si possible analysée. Ces opérations se déroulent dans une enceinte obscure.

Résultats. — Considérons un cas classique de chimiluminescence, représenté par l'effet de la décomposition de H_2O_2 sur le FMN (flavine

mononucléotide). Lorsque cette réaction se produit à + 20°C, on obtient l'émission représentée dans la figure 2 qui contient également deux tracés obtenus, toutes conditions étant égales par ailleurs, par effet de la température (0 à 35°C maximum).

Ces émissions sont provoquées après un temps d'attente à 0°C qui peut aller jusqu'à 25-30 mn. Durant ce laps de temps, on enregistre une inhibition progressive de la fluorescence de FMN.

Selon le même protocole, nous avons expérimenté la réaction du luminol avec H_2O_2 : lors du mélange de ces réactifs, on détecte un « éclair » de chimiluminescence (à 0°C) puis ensuite l'émission qu'engendre le chauffage et la décomposition des oxydes transitoires (*fig.* 4).

En opérant la détection au travers de filtres interférentiels, on observe que les deux émissions consécutives comprennent les radiations centrées sur 6 335 Å (2 $^1\Delta g$), et sur 4 350 Å (luminescence du luminol).

Une amélioration de la sensibilité et de la spécificité de l'analyse spectrale est nécessaire pour évaluer si possible les pourcentages respectifs des radiations émises dans les deux cas.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) R. J. BROWNE et E. A. OGRYZLO, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 117; L. W. BADLER et E. A. OGRYZLO, *Disc. Faraday Soc.*, 37, 1964, p. 46; S. J. ARNOLD, E. A. OGRYZLO et H. WITZKE, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1769; S. J. ARNOLD, N. FINLAYSON et E. A. OGRYZLO, *Ibid.*, 44, 1966, p. 2529.

(2) A. NICKON et W. L. MENDELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3921.

(3) D. R. KEARNS, R. A. HOLLINS, A. U. KAHN, R. W. CHAMBERS et P. RADLICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 21.

(4) A. U. KAHN et M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1574.

(5) E. A. CHANDROSS, *Tetrahedron Letters*, 12, 1963, p. 761.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e et
Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système DARC. Propriétés d'une famille de corrélations et paramètres d'action physicochimiques.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois, Alain Bienvenüe, Géo Barbier** et **Hubert Tavernier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse du réseau de droites de régression représentatif d'une famille de corrélations homogènes C/C assure la correspondance entre la morphologie du réseau (droites quelconques, parallèles L// ou convergentes L★) et l'expression de paramètres d'action relatifs à une propriété physicochimique ou une réactivité. Ces paramètres représentent les influences de variables d'accès telles que la structure d'un composé ou le solvant utilisé.

Dans la présente Note, nous développons *une méthode d'analyse d'un réseau de droites de régression*, basée sur la comparaison d'ensembles d'informations de même niveau d'élaboration, selon une progression systématique qui conduit à l'obtention de paramètres d'action d'un caractère général.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude des influences respectives et des interactions éventuelles d'au moins deux variables d'accès (topologie, solvant, température, pression, etc.) sur une propriété physicochimique ou une réactivité. Le but est de préciser et de quantifier, sous forme de paramètres d'action, l'influence connue ou pressentie de variables d'accès. Certaines formes de solution sont donnéés pour le cas limité où les influences sont indépendantes (1). Par contre, les autres cas ne sont que partiellement abordés [(2), (3)].

Dans une première étape, nous introduisons la notion de famille de corrélations et, dans une seconde, nous examinons ses propriétés.

1. Établissement d'une famille de corrélations homogènes C/C. — Considérons une variable de comportement $C(\mathcal{T}, Sv)$, résultant de la mesure expérimentale d'une propriété physicochimique ou d'une réactivité étudiées en fonction de deux variables d'accès, topologie $\mathcal{T}$ et solvant Sv, qui ne modifient pas la nature de la propriété. Les autres variables d'accès dont dépend la propriété (température, pression, etc.) sont maintenues constantes. On dispose en général d'une population de $n+1$ composés $\mathcal{T}_i (i = 0, n)$ et d'une population de $p+1$ solvants Sv_j $(j = 0, p)$ (4).

Une *corrélation homogène* dite C/C relie entre elles deux séries de valeurs $C(\mathcal{T}_i, Sv_0)$ et $C(\mathcal{T}_i, Sv_1)$ d'une même variable de comportement. L'ensemble des composés $\mathcal{T}_i$ constitue la population de référence et les deux solvants Sv_0 et Sv_1 différencient les deux séries comparées.

$$\left\{ C(\mathcal{T}_i, Sv_0) \overset{f_{Sv}}{\rightarrow} C(\mathcal{T}_i, Sv_1) \right\} \qquad (i = 0, n).$$

On la représente graphiquement en portant les $n+1$ valeurs $C(\mathfrak{T}_i, Sv_1)$, correspondant aux $n+1$ composés $\mathfrak{T}_i$ et à un solvant Sv_1, en fonction des $n+1$ valeurs $C(\mathfrak{T}_i, Sv_0)$ correspondant aux mêmes composés $\mathfrak{T}_i$ et à un solvant Sv_0 choisi comme référence.

A chaque solvant Sv_j correspond une corrélation homogène C/C, ce qui conduit à une *première famille de p corrélations homogènes* F.C/C (1) pour les solvants Sv_j ($j=1, p$) (*voir* symbole tableau I). Au solvant Sv_0 correspond la première bissectrice qui sert de droite de référence.

TABLEAU I.

Formes possibles de la famille de corrélations F.C/C (1).

	Symbole.	$\left\{ C(\mathfrak{T}_i, Sv_0) \xrightarrow{f_{Sv}} C(\mathfrak{T}_i, Sv_j) \right\}$ $(i=0, n;\ j=1, p)$.
F.C/C, L :	Équation des droites.........	$C(\mathfrak{T}_i, Sv_j) = M(Sv_j) . C(\mathfrak{T}_i, Sv_0) + N(Sv_j)$
F.C/C, L★ (*fig.* 1 *a*).	Condition d'existence.........	$N(Sv_j) = -\alpha M(Sv_j) + \alpha$
	Paramètre d'action...........	$A(Sv_j) = M(Sv_j) - 1$
F.C/C, L// (*fig.* 1 *c*).	Condition d'existence.........	$M(Sv_j) = 1$
	Paramètre d'action...........	$A(Sv_j) = N(Sv_j)$

A partir du même ensemble de valeurs de $C(\mathfrak{T}, Sv)$, en permutant les rôles de $\mathfrak{T}$ et de Sv, on peut également établir graphiquement une *seconde famille de n corrélations homogènes* F.C/C (2) (*fig.* 1 *b* et 1 *d*).

Envisageons le cas où les *p* corrélations homogènes de la famille F.C/C (1) sont linéaires. Nous pouvons alors analyser la distribution relative de toutes les droites de régression.

2. MORPHOLOGIE DU RÉSEAU DE DROITES DE RÉGRESSION ET PARAMÈTRES D'ACTION. — Soit une famille de corrélations homogènes linéaires (F.C/C, L) représentée par un réseau de droites de régression. Il existe trois morphologies de base selon la distribution relative de toutes les droites.

a. Les droites de régression sont distribuées de manière quelconque : Leur équation générale est donnée dans le tableau I; elles sont définies par deux paramètres ne dépendant que du solvant, $M(Sv_j)$ et $N(Sv_j)$, entre lesquels il n'existe pas de relation linéaire. L'influence de la variable d'accès $\mathfrak{T}$ est caractérisée par une famille unique de paramètres $A(\mathfrak{T})$, appelés paramètres d'action [5] — toutes les combinaisons linéaires de $C(\mathfrak{T}, Sv_0)$ avec des coefficients indépendants des variables d'accès $\mathfrak{T}$ et Sv. Les corrélations paramétriques C/A :

$$\left\{ A(\mathfrak{T}_i) \xrightarrow{f_{Sv_j}} C(\mathfrak{T}_i, Sv_j) \right\} \qquad (i=0, n;\ j=0, p)$$

sont alors linéaires. Par contre, on montre que les corrélations homogènes de la famille F.C/C (2) ne sont pas linéaires.

b. Les droites de régression sont convergentes : Il existe une relation linéaire entre $M(Sv_j)$ et $N(Sv_j)$ (tableau I) qui entraîne plusieurs conséquences :

— Les droites sont convergentes en un point de la première bissectrice de coordonnées (α, α). On a une *famille de corrélations homogènes linéaires* à droites *convergentes* (F.C/C, L ★).

— Les valeurs de $C(\mathcal{C}, Sv)$ peuvent se mettre sous la forme

$$C(\mathcal{C}_i, Sv_j) - C(\mathcal{C}_i, Sv_0) = A(Sv_j)\,[C(\mathcal{C}_i, Sv_0) - \alpha].$$

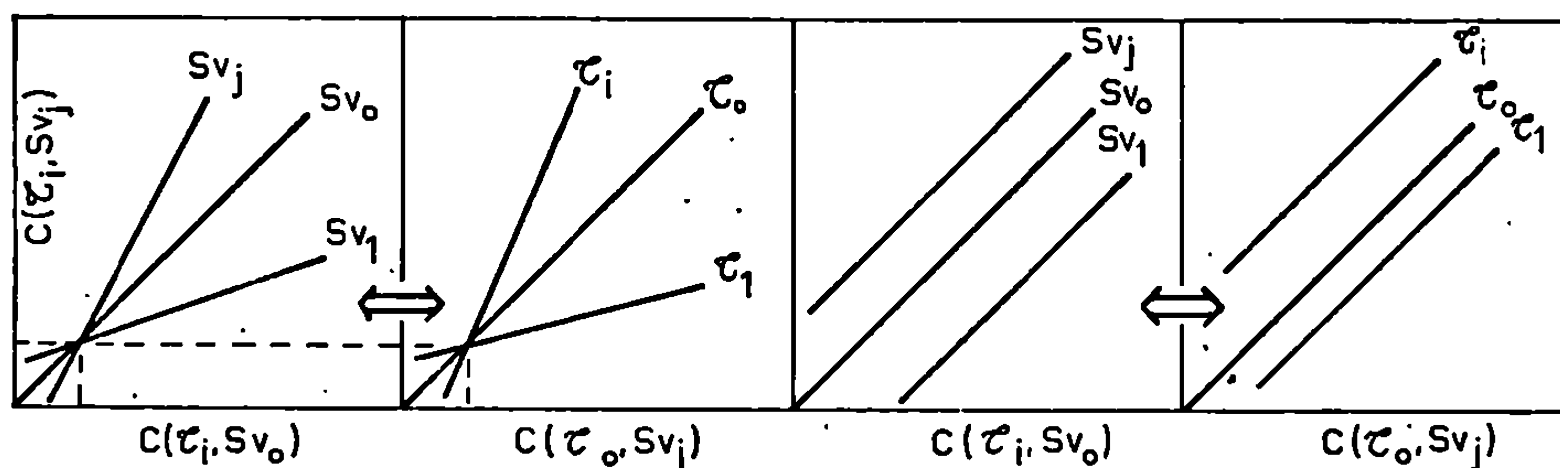


Fig. 1.
Présentation de familles de corrélations homogènes C/C.
Les doubles flèches (⟺) indiquent les équivalences;
la grandeur portée en ordonnée est toujours $C(\mathcal{C}_i, Sv_j)$.

S. I. Miller [5] a déjà proposé une forme d'équation analogue, sans montrer qu'elle exprime simultanément : d'une part, l'existence du paramètre d'action du solvant (tableau I) et d'autre part, la relation linéaire entre l'effet de solvant pour une structure donnée et l'effet de la structure considérée dans le solvant de référence.

— Sur tous ces points les conclusions sont identiques pour la famille de corrélations homogènes F.C/C (2).

c. Les droites de régression sont parallèles : Dans ce cas $M(Sv_j) = 1$ et les droites sont toutes parallèles à la première bissectrice (F.C/C, L //) :

— Comme dans le cas précédent, la famille de corrélations homogènes F.C/C (2) est également une F.C/C, L //.

— Les influences respectives des deux variables d'accès, structure et solvant, sont strictement indépendantes :

$$C(\mathcal{C}_i, Sv_j) - C(\mathcal{C}_i, Sv_0) = A(Sv_j).$$

La méthode exposée ici est une représentation mathématique idéale de trois schémas de base, détériorée parfois dans la réalité par l'imprécision de l'accord entre valeurs mesurées et calculées. Cette question et la combinaison des schémas de base seront discutées dans les cas précis de la réaction de bromation de composés éthyléniques [6] et de la position de la bande R de quelques cétones saturées [7] dans différents solvants.

La méthode reste valable pour d'autres variables d'accès (température, pression, champ magnétique ou électrique, etc.) et elle est généralisable pour n variables d'accès étudiées simultanément.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) J. E. LEFFLER et E. GRUNWALD, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1963, chap. 6, p. 146.

(2) S. I. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 101.

(3) K. J. MORGAN et N. UNWIN, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1336.

(4) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764 et 1245; 264, série C, 1967, p. 348. — J. E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, (3) (sous presse).

(5) Les valeurs de A(𝔖) ou de A(Sv) peuvent être les résultantes de paramètres d'action dus à plusieurs mécanismes d'interaction (par exemple polaire, stérique, de résonance pour la structure) pourvu que leurs influences varient proportionnellement les unes aux autres quand on change l'autre variable d'accès.

(6) G. BARBIER et J. E. DUBOIS (à paraître).

(7) J. E. DUBOIS, E. GOETZ et A. BIENVENÜE *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 1815. — J. E. DUBOIS et A. BIENVENÜE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectrophotométrie ultraviolette, de l'auto-association de l'anhydride sulfureux dissous dans des solvants non polaires.* Note (*) de Mme **Denise Devèze** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'autoassociation de l'anhydride sulfureux dissous dans des hydrocarbures saturés nous a permis d'extrapoler d'une part, à concentration nulle, une valeur par excès du coefficient d'extinction moléculaire de l'anhydride libre ($\varepsilon_L = 100$) et d'autre part, à concentration infinie, une valeur par défaut du coefficient d'extinction du complexe ($\varepsilon_c = 1000$); nous avons calculé, dans l'hypothèse d'un dimère, un ordre de grandeur pour la constante d'association (K = env. 250).

Diverses déterminations [(1), (2)] de constantes d'association ont été faites pour les complexes que donnent des molécules de type donneur d'électrons (carbures aromatiques, oléfines) avec l'anhydride sulfureux, mettant en relief son caractère acide selon Lewis. La méthode utilisée par les auteurs précédemment cités est la méthode classique de Benesi-Hildehand basée sur l'étude des variations d'intensité de la bande d'absorption située vers 290 nm, le spectre de l'anhydride dissous dans le solvant inerte (CCl_4, *n*-hexane) étant considéré comme celui de l'anhydride libre. Il semble cependant que, dans chacun des cas, la vérification de la loi de Beer-Lambert ait été négligée puisque, pour notre part, nous avons observé des variations du coefficient d'extinction moléculaire de l'anhydride allant en moyenne du simple au quadruple selon les concentrations de ce soluté.

Ces variations d'intensité nous ont paru être liées à un phénomène d'autoassociation de l'anhydride sulfureux. Cette hypothèse paraît tout à fait plausible, car F. Lowater (3) signale des variations dans les spectres de l'anhydride sulfureux à l'état gazeux, en fonction de sa pression; par ailleurs, si le caractère acide de l'anhydride est incontestable, un certain caractère basique a été aussi mis en évidence par l'existence de liaisions hydrogène entre l'anhydride sulfureux et les solvants hydroxylés : en effet, à constante diélectrique égale et à basicité moindre, un solvant hydroxylé déplace la bande étudiée vers les hautes fréquences beaucoup plus nettement qu'un solvant aprotique (à titre d'exemple, dans le méthanol, maximum d'absorption à 275 nm, alors qu'il est à 280 nm dans l'acétonitrile, avec des coefficients d'extinction respectifs de 750 et 400).

Les solvants que nous avons utilisés pour notre étude spectrophotométrique sont des produits UVASOLS « Merck » maintenus sur tamis moléculaire. Les solutions sulfureuses ont été préparées avec les précautions habituelles [(4), (5)]. La limite de précision dans la détermination des concentrations en anhydride dissous, compte tenu de la volatilité du soluté, a été évaluée à 5 %. Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées sur « Cary 15 » thermostatisé.

Les résultats sont indiqués dans le tableau, pour le maximum de la bande d'absorption :

Cyclohexane à 25°.

10^3 C_T......	0,14	0,70	1,4	7,3	13	21
ε..........	146	187	212	290	316	340
λ (nm).....	288,9	288,9	288,9	289,0	289,1	–

Cyclohexane à 39°.

10^3 C_T......	0,14	1,1	6,1	–	–	–
ε..........	139	200	279	–	–	–
λ (nm).....	288,6	–	288,7	–	–	–

Cyclohexane à 14°.

10^3 C_T......	0,10	0,62	13	–	–	–
ε..........	151	191	320	–	–	–
λ (nm).....	289,2	289,3	289,4	–	–	–

Iso-octane à 25°.

10^3 C_T......	0,16	1,4	1,6	7,2	22,5	125
ε..........	200	263	265	342	420	500 (*)
λ (nm).....	–	–	288,5	288,7	–	–

n-heptane à 25°.

10^3 C_T......	1,1	2,2	11	–	–	–
ε..........	210	220	268	–	–	–
λ (nm).....	288,7	288,8	290,0	–	–	–

n-hexane à 25°.

10^3 C_T......	0,29	1,7	2,9	5	25	45
ε..........	180	250	270	315	400	450
λ (nm).....	–	–	288,3	–	288,9	–

(*) Cette valeur a été calculée par rapport à l'intensité de l'absorption à 310 nm : elle est donc assez imprécise.

La bande d'absorption présente une structure vibrationnelle étalée à la fois vers les hautes et les basses fréquences; les structures sont peu marquées et espacées assez régulièrement d'environ 200 à 215 cm^{-1} correspondant approximativement à la moitié de la fréquence de vibration de déformation ω'_2 de l'état excité [6]. L'origine du système devant avoir une intensité très faible est difficile à déterminer; on peut cependant déceler une première bande vers 320 nm. La répartition de l'intensité indique, en accord avec les travaux de Metropolis sur l'état gazeux [6], que la géométrie de l'état excité de la molécule est nettement différente de celle de l'état fondamental (liaison S—O plus grande, angle OSO beaucoup plus faible). Aux températures ambiantes, la bande la plus intense se situe aux alentours de 290 nm et varie quelque peu d'un solvant à l'autre. Le spectre est déplacé vers les basses fréquences lorsque la concentration en soluté augmente ou lorsque la température est abaissée, indiquant que

l'autoassociation conduit à une diminution de l'énergie de transition. Lorsque la température est fortement abaissée (— 40 à — 50° selon les cas), on observe une modification de la répartition de l'intensité à l'intérieur de la structure vibrationnelle (le maximum d'intensité ne correspond plus à la bande 290 nm, mais à la bande située vers 284 nm); cela perturbe l'étude de l'influence de la température sur l'association elle-même.

Les coefficients d'extinction augmentent considérablement lorsque la concentration du soluté augmente et faiblement lorsque la température s'abaisse. Étant donné les faibles concentrations en soluté, on peut supposer que l'autoassociation conduit essentiellement à un dimère; compte tenu des faibles variations de fréquence et de largeur de bande, on peut, pour un solvant donné et à une température donnée, suivre les variations d'intensité au maximum d'absorption.

Soient, exprimées en moles par litre : C_T la concentration totale en SO_2 dosé par iodométrie; C_c la concentration du dimère et C_L la concentration du monomère.

Soient enfin, ε le coefficient d'extinction moléculaire apparent; ε_C celui du dimère et ε_L celui de l'anhydride libre. On a

(I) $$K = \frac{C_c}{(C_L)^2}$$

et

(II) $$\varepsilon C_T = \varepsilon_L (C_T - 2 C_c) + \varepsilon_c C_c,$$

(I) et (II) conduisent à la relation (III) liant ε à C_T :

(III) $$4 K \varepsilon^2 C_T - 4 K \varepsilon_c \varepsilon C_T - (\varepsilon_c - 2 \varepsilon_L) \varepsilon + K \varepsilon_c^2 C_T + \varepsilon_L (\varepsilon_c - 2 \varepsilon_L) = 0.$$

Dans cette relation, on voit que lorsque

$$C_T \to 0, \qquad \varepsilon \to \varepsilon_L \qquad \text{et} \qquad \frac{d\varepsilon}{dC_T} = K(\varepsilon_c - 2\varepsilon_L);$$

$$C_T \to \infty, \qquad \varepsilon \to \frac{\varepsilon_c}{2} \qquad \text{, et} \qquad \frac{d\varepsilon}{dC_T} \to 0.$$

En traçant les courbes $\varepsilon = f(C_T)$, on voit bien que lorsque C_T tend vers zéro, ε tend vers une limite que l'on peut fixer supérieurement à 100, avec une pente forte (supérieure à 10^5); lorsque C_T tend vers l'infini, on observe que la pente tend vers zéro et que ε tend vers une limite qu'on peut fixer inférieurement à $\varepsilon_c/2 = 500$. Cela permet donc de fixer un ordre de grandeur pour la constante d'association ($K = 250$ pour $\varepsilon_L = 100$ et $\varepsilon_c = 1000$).

Le cyclohexane étant solide dès 6°, nous avons déterminé le spectre de l'anhydride sulfureux dans ce solvant à l'état solide; nous avons utilisé des cuves de 1 mm d'épaisseur, de manière à éviter un spectre de diffusion trop important. Nous avons alors observé une diminution considérable de l'intensité puisque, quelle que soit la concentration en anhydride, à la

même température de — 15°, le coefficient d'extinction moléculaire était pratiquement constant et égal à 80. Le spectre de l'anhydride, dans cette matrice inerte, du fait de la grande viscosité du solvant, se rapproche donc étroitement du spectre de l'anhydride monomère.

En conclusion, nos résultats montrent que l'anhydride sulfureux a une tendance nette à l'autoassociation en solvant non polaire; lorsque l'anhydride n'est pas associé à lui-même ou à un solvant polaire, le coefficient d'extinction (de l'ordre de 100 ou inférieur) se situe assez près des coefficients d'extinction relatifs aux bandes d'absorption du type $n \rightarrow \pi^*$ des fonctions carbonyle.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) L. J. ANDREWS et R. M. KEEFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4169-4172.
(2) D. BOOTH, F. S. DAINTON et K. J. IVIN, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1293-1309.
(3) F. LOWATER, *Astrophys. J.*, 31, 1910, p. 311-338.
(4) D. DEVÈZE et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6135.
(5) D. DEVÈZE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 392.
(6) N. METROPOLIS, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 291-301.

(*C.E.R.C.O.A.*, 2 à 8, *rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'opalescence critique dans le système B_2O_3-PbO-Al_2O_3 à l'état fondu par la diffraction des rayons X aux faibles angles aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système B_2O_3-PbO-Al_2O_3 à l'état fondu par diffraction des rayons X aux faibles angles au voisinage de la plage critique, a montré que la théorie de Ornstein-Zernike-Debye est applicable et a permis de déterminer la longueur de corrélation l (« étendue des interactions moléculaires » de Debye) égale à 11 Å.

Aucune étude d'opalescence critique n'a encore été tentée dans les systèmes d'oxydes aux températures élevées pour lesquels on connaît des cas d'immiscibilité stable à l'état liquide ou métastable (subliquidus) à l'état vitreux. Les systèmes B_2O_3-PbO et B_2O_3-PbO-Al_2O_3 dont nous avons exploré les modes principaux de démixtion (1) présentent des points

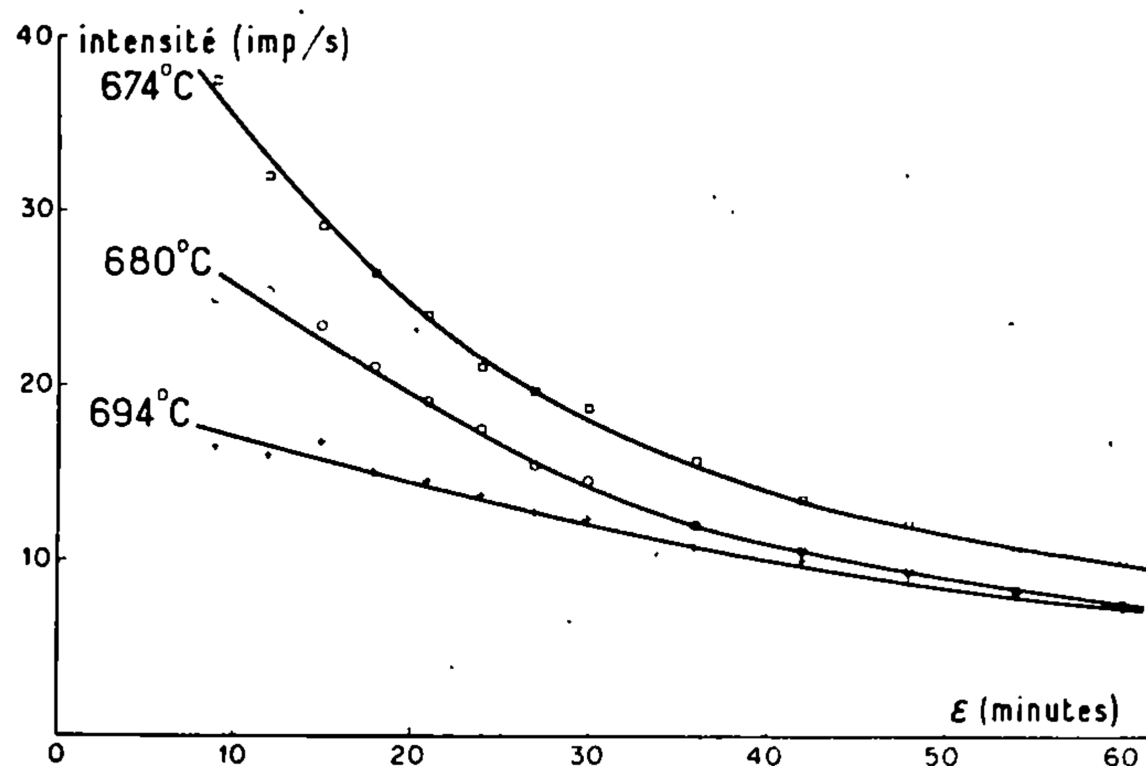


Fig. 1. — Spectres de diffraction des rayons X aux faibles angles pour le mélange 76 % B_2O_3-19 % PbO-5 % Al_2O_3 à l'état fondu pour des températures voisines de la température de démixtion (670° C.).

supérieurs de consolution au voisinage desquels il était intéressant d'étudier les phénomènes critiques. La présente Note a pour but de rapporter les premiers résultats obtenus concernant le mélange 76 % B_2O_3-19 % PbO-5 % Al_2O_3 (en poids) situé au voisinage du point critique de la surface de démixtion du système B_2O_3-PbO-Al_2O_3. On a utilisé la méthode de diffraction des rayons X aux faibles angles aux températures élevées, grâce à un appareillage spécial qui sera décrit ultérieurement.

La figure 1 montre les spectres de diffraction aux faibles angles obtenus pour trois températures, situées respectivement à 24, 10 et 4°C, au-dessus du point de démixtion (670°C), avec la longueur d'onde 1,54 Å. Les points

expérimentaux indiqués correspondent à des comptages de 10 000 impulsions; les spectres donnés dans cette figure n'ont pas été corrigés pour l'effet de hauteur de fente.

La théorie de l'opalescence critique d'Ornstein et Zernicke (2) a été récemment reprise par Debye (3) qui a montré que l'intensité du rayon-

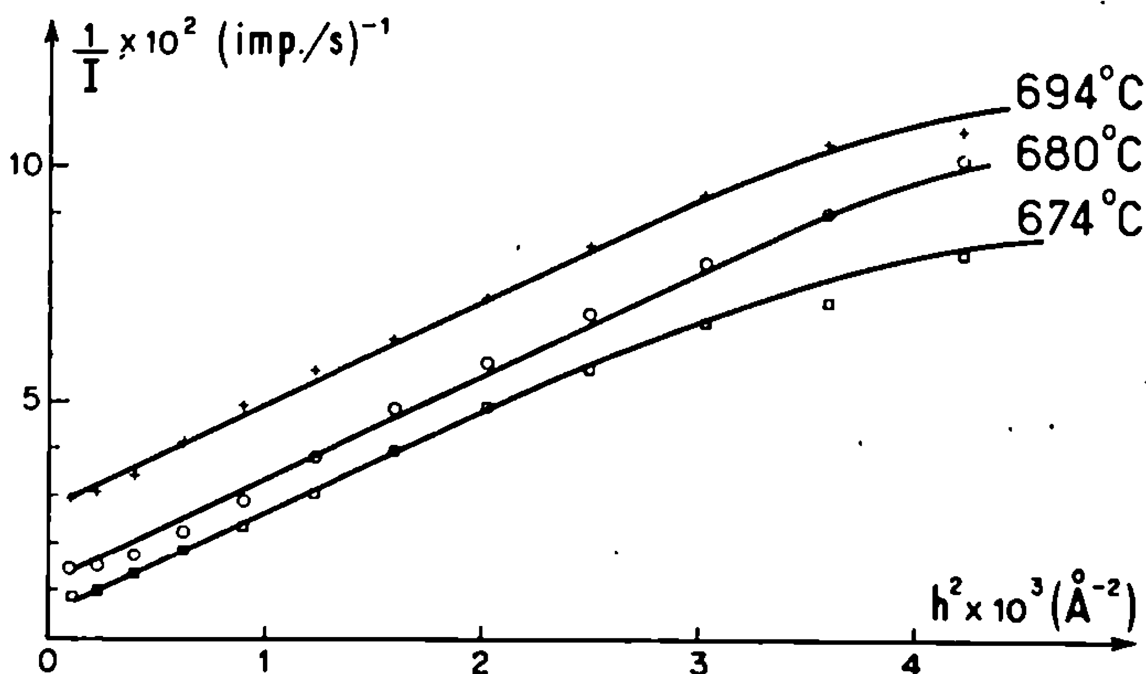


Fig. 2. — Diagramme de Ornstein-Zernike-Debye correspondant aux spectres de la figure 1 corrigés pour l'effet de la hauteur de fente.

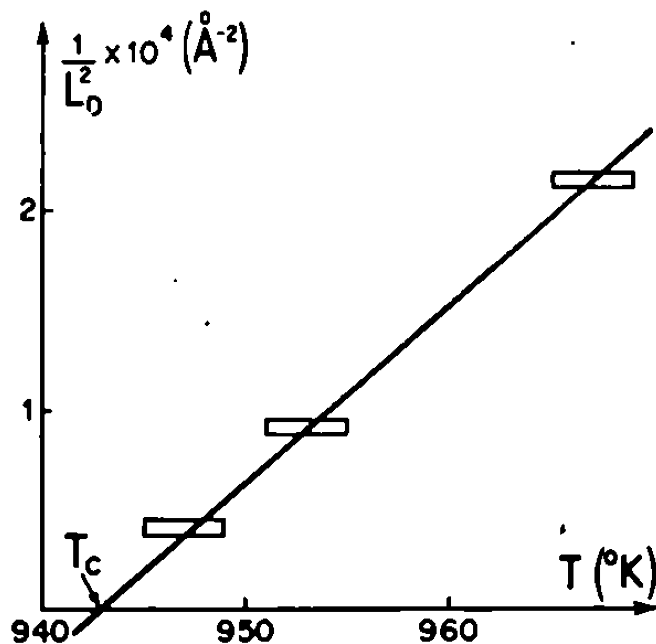


Fig. 3. — Relation entre la longueur de Debye L_D et la température absolue du système au voisinage du point critique T_c.

nement diffracté peut être représentée par le développement suivant :

$$(a)\qquad \frac{1}{I(h)} = \frac{1}{I_{max}}\left[1 + \frac{h^2}{6}L_D^2 + \ldots\right],$$

où h est le module du vecteur de diffraction $h = 4\pi \sin \theta/\lambda$ (θ, angle de Bragg; λ, longueur d'onde du rayonnement diffracté) et I_{max} une constante. Cette relation définit la longueur de Debye L_D (longueur de corrélation de la fluctuation critique) qui est reliée à une longueur de corrélation de référence l (dite « étendue des interactions moléculaires ») par la formule

$$(b)\qquad L_D^2 = l^2 \frac{T_c}{T - T_c},$$

T_c et T étant respectivement la température critique et la température du système, exprimées en degrés absolus.

La figure 2, où l'intensité I est corrigée pour l'effet de la hauteur de fente, montre que la relation (*a*) est effectivement vérifiée pour des valeurs de *h* correspondant à des angles inférieurs à 30'.

La figure 3 montre l'exactitude de la relation (*b*) entre la longueur de Debye L_D et la température T; on en déduit une valeur *l* égale à 11 Å. Cette longueur de corrélation qui, pour un corps pur est liée au second moment du potentiel intermoléculaire (3) ne peut pas être interprétée d'une manière simple dans le cas des mélanges. Dans le cas présent, elle représente une mesure du degré d'association dans le liquide et doit être de l'ordre de grandeur des distances interatomiques les plus courtes entre les atomes lourds (Pb) présents dans le milieu fondu.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) J. Zarzycki et F. Naudin, *Phys. Chem. Glasses*, 8, 1967, p. 11; *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 1456.

(2) F. Zernike, *Thèse* (*Proc. Acad. Se. Amsterdam*, 17, 1916, p. 793); L. S. Ornstein et F. Zernike, *Physik Z.*, 19, 1918, p. 134 et 27, 1926, p. 761.

(3) P. Debye, dans *Conference on Non crystalline Solids*, Alfred, New-York, 1958; Wiley, New-York, 1960, p. 1; *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 680.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de transfert de charge de p-quinones non substituées.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le modèle fragmentaire proposé par Mulliken pour l'étude des transferts de charge intermoléculaires est appliqué à l'étude de *p*-quinones aromatiques non substituées. Pour l'énergie de la bande de transfert de charge, la formule retenue, plus complexe que celle proposée par Mulliken, permet de rendre totalement compte des résultats expérimentaux.

Pour le traitement énergétique des transferts de charge intermoléculaires, on se réfère généralement au modèle fragmentaire proposé par Mulliken ([1]). Soit donc deux molécules A et D respectivement accepteur et donneur d'électrons, qui, en solution, donnent lieu au seul équilibre



$$A + D \rightleftharpoons A^{-}\ldots D^{+}.$$

Si l'on désigne par Ψ_A, Ψ_D, Ψ_{A^-} et Ψ_{D^+} les fonctions d'onde associées aux molécules et à leurs ions, les distances entre A et D étant suffisamment grandes (3 à 4 Å), l'état de non transfert peut être représenté par une fonction d'onde Ψ_1 définie par

$$\Psi_1 = \Psi_1(A, D) = \hat{A}\,\Psi_A\Psi_D \qquad (\hat{A} = \text{opérateur d'antisymétrisation})$$

et l'état correspondant au transfert total d'un électron par une fonction d'onde Ψ_2 définie de façon analogue par

$$\Psi_2 = \Psi_2(A^-, D^+) = \hat{A}\,\Psi_{A^-}\Psi_{D^+}.$$

Le transfert électronique n'étant que partiel, l'état électronique du complexe peut valablement être représenté par une fonction d'onde Ψ, combinaison linéaire de Ψ_1 et Ψ_2.

Si le calcul explicite de Ψ semble, pour le moment du moins, impraticable, il est toutefois possible d'obtenir des solutions acceptables de ce problème en remarquant que la fonction d'onde cherchée est développée sur des fonctions associées aux seules formes ioniques et moléculaires.

Si l'on convient de poser

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle, \qquad S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$

et que l'on suppose les fonctions Ψ_1 et Ψ_2 normées ($S_{11} = S_{22} = 1$), la minimisation, par rapport aux coefficients C_1 et C_2 du développement linéaire, de l'énergie E associée à Ψ conduit à la résolution du déterminant séculaire $\Delta = | H_{ij} - ES_{ij} | = 0$.

La résolution de l'équation aux valeurs propres fournit deux racines E_- et E_+ correspondant respectivement à l'état fondamental et à l'état excité du complexe. L'énergie ΔE_{TC} associée à la bande de transfert de charge peut alors s'écrire sous la forme

$$\text{(I)} \qquad \Delta E_{TC} = E_+ - E_- = \frac{\sqrt{f^2 + 4g}}{1 - S_{12}^2},$$

avec

$$f = (H_{22} - H_{11}) + 2 S_{12} (S_{12} H_{11} - H_{12}),$$
$$g = H_{12}^2 (1 - S_{12}) - 2 H_{11} H_{12} S_{12} (1 - S_{12}^2) + H_{11}^2 S_{12}^2 (1 - S_{12}^4).$$

L'application directe du théorème généralisé de Koopmans [(2), (3)] permet d'écrire

$$H_{22} - H_{11} = I_D - A_A - C_{AD},$$

I_D et A_A désignant respectivement le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur, et C_{AD} l'énergie d'interaction coulombienne s'exerçant entre les ions après le transfert électronique.

Par ailleurs, H_{11} correspond à l'énergie de répulsion s'exerçant entre les molécules lors de leur approche sans transfert; enfin, les termes H_{21} et S_{12}, sans signification physique, seront traités comme des paramètres empiriques.

Si l'on envisage maintenant les phénomènes de transfert de charge entre les *p*-quinones polynucléaires non substituées et un donneur constant, la série d'accepteurs est suffisamment homogène pour que l'on puisse légitimement supposer que les termes H_{11}, H_{12}, S_{12} et C_{AD} ne varient que peu.

Dans ces conditions, l'énergie associée à la bande de transfert de charge peut s'écrire

$$\text{(II)} \qquad \Delta E_{TC} = a\sqrt{(b - A_Q)^2 + c}.$$

a, *b*, *c* étant des constantes et A_Q l'affinité électronique de la quinone considérée.

Si, enfin, par application du théorème de Koopmans, l'affinité électronique est prise égale à $(-e_{n+1})$ (e_{n+1} étant l'énergie associée à la première orbitale moléculaire vacante) on a finalement

$$\text{(III)} \qquad \Delta E_{TC} = a\sqrt{(b + e_{n+1})^2 + c}.$$

Pour six *p*-quinones polynucléaires non substituées, les spectres de transfert de charge ont été examinés en solution dans le *n*-heptane et le dichlorométhane, avec pour donneur la N, N, N′, N′-tétraméthyl *p*-phénylène-diamine.

Dans le tableau suivant ont été reportées les valeurs expérimentales obtenues ainsi que les énergies e_{n+1} calculées théoriquement (4).

Composé.	$-e_{n+1}$ (eV).	λ_{TC} (mμ).		ΔE_{TC} (eV).	
		C_7H_{16}.	CH_2Cl_2.	C_7H_{16}.	CH_2Cl_2.
p-benzoquinone	3,696	615	667	2,016	1,858
Naphtoquinone-1.4	3,411	570	590	2,175	2,101
Anthraquinone-9.10	3,182	532	536	2,328	2,313
Anthraquinone-1.4	3,253	544	552	2,278	2,246
Naphtacène-quinone-1.4	3,212	–	–	–	–
Naphtacène-quinone-5.12	3,048	–	–	–	–

Pour les deux quinones de la série du naphtacène, il a été impossible de déterminer la position du maximum d'absorption en raison de l'importance de l'intensité résiduelle du spectre autorisé dans la région de 500 mμ.

Si l'on retient par conséquent une formule du type (III) :

$$\Delta E_{TC} = a\sqrt{(b + e_{n+1})^2 + c},$$

les résultats expérimentaux relatifs aux trois premiers composés donnent pour chacun des solvants, les valeurs numériques suivantes :

n-heptane :

$$a = 1,159, \quad b = 4,423, \quad c = 2,500;$$

dichlorométhane :

$$a = 1,191, \quad b = 4,742, \quad c = 1,914.$$

L'application des deux formules numériques situe la bande de transfert de charge des trois dernières quinones en solution dans l'heptane et le dichlorométhane respectivement à :

544 et 552 mμ pour l'anthraquinone-1.4;

537 et 542 mμ pour la naphtacène quinone-1.4;

511 et 507 mμ pour la naphtacène quinone-5.12.

Outre l'excellent accord avec les résultats expérimentaux pour la position de la bande de transfert de charge de l'anthraquinone-1.4, on peut remarquer que les relations précédentes situent les bandes correspondantes des naphtacènes quinones dans une région où le spectre autorisé reste effectivement intense ([4]).

(*) Séance du 25 mars 1968.

([1]) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 56, 1952, p. 801.
([2]) G. G. Hall et Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A, 202, 1950, p. 155.
([3]) T. Koopmans, *Physica*, 1, 1933, p. 104.
([4]) C. Leibovici, *Thèses*, Bordeaux, 1967.

(Laboratoire de Chimie physique, Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Centre de Recherches de Pau, avenue Micouleau, Pau, Basses-Pyrénées.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des concentrations salines élevées sur la dissociation réversible de la β-lactoglobuline* B. Note (*) de M. **Claude Georges** et Mlle **Sylvanie Guinand**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mis en évidence un effet des concentrations salines élevées sur la dissociation réversible de la β-lactoglobuline B qui confirme le caractère hydrophobe des interactions entre sous-unités.

Cependant, alors qu'à pH 8,6 la forte concentration en sels ne modifie pas l'allure du phénomène de dissociation lié à la transconformation ($N \rightleftharpoons R$), à pH 6,4 dans un certain intervalle de concentration, la dissociation est conditionnée essentiellement par le potentiel chimique du sel.

On sait que la β-lactoglobuline est formée de sous-unités identiques qui sont maintenues ensemble par l'intermédiaire de plages hydrophobes. Cependant la molécule en solution se dissocie réversiblement dans des conditions de pH, de température et de milieu données. Dans la zone de pH inférieur à 3,5 où la molécule est fortement chargée, l'effet de répulsion électrostatique entre sous-unités joue un rôle dominant (1) alors qu'au-dessus de pH 6, il existe une dissociation (2) liée à une transconformation et à l'ionisation de carboxyles anormaux de pK 7,8 [(3), (4)]. Près du point isoélectrique, à pH 5,4, le degré de dissociation n'est notable qu'à grande dilution (5).

Il nous a paru intéressant d'étudier l'effet d'une forte concentration en sels (NaCl) qui, en modifiant l'activité de l'eau, doit agir sur les interactions entre plages hydrophobes.

Les méthodes que nous avons utilisées parallèlement dans ce travail ont été l'ultracentrifugation qui donne une valeur moyenne $\bar{s}$ du coefficient de sédimentation et la diffusion de la lumière qui donne un poids moléculaire « moyen en poids » $\overline{M}_w$.

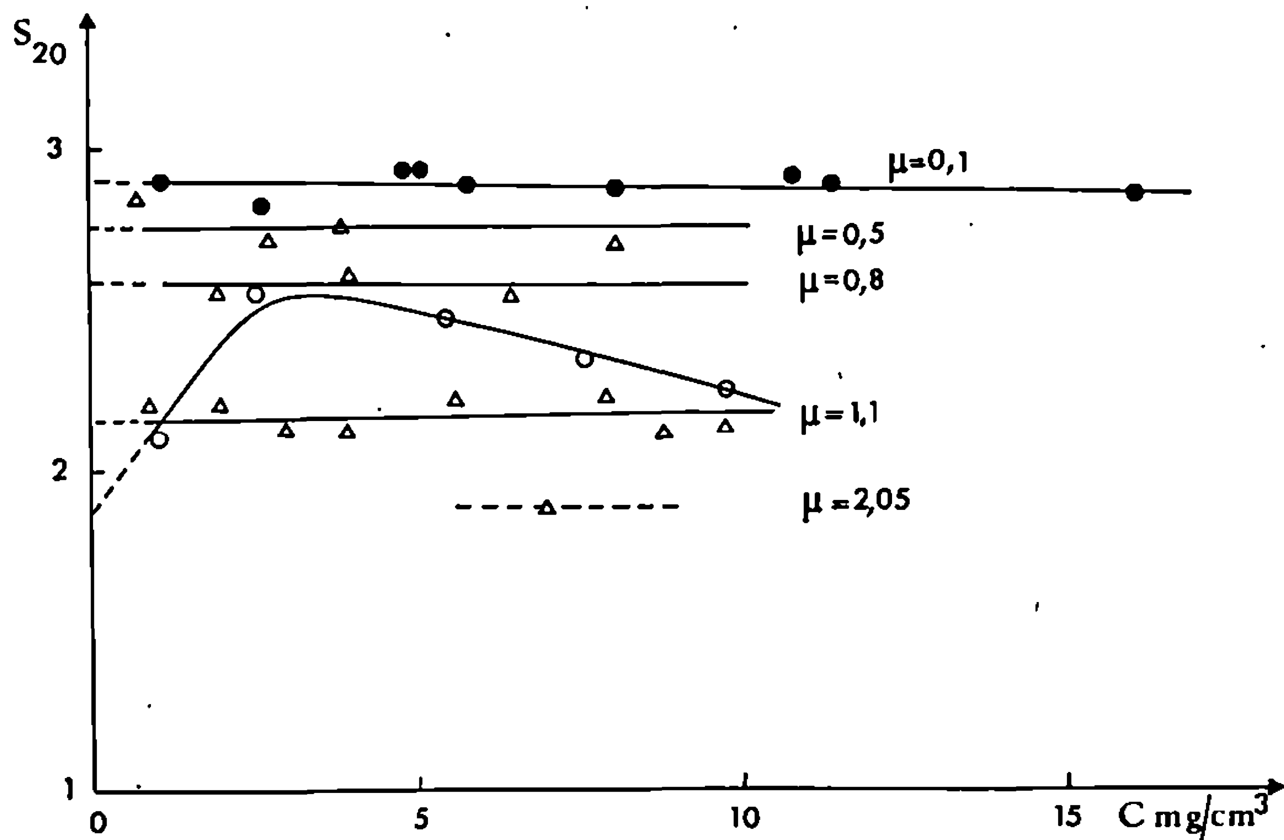
On a affaire à un équilibre rapide entre monomère et dimère; on observe donc un seul pic sur le diagramme de sédimentation. Les valeurs de $\bar{s}$ et de $\overline{M}_w$ permettent de calculer pour chaque concentration protéique la proportion de monomère et de dimère, et par suite la valeur de la constante de dissociation.

Cette étude a été faite à partir de β-lactoglobuline cristallisée, préparée au laboratoire, et dans un domaine de concentration en chlorure de sodium de 0,1 à 2 M.

Les résultats obtenus par ultracentrifugation sont très différents suivant que l'on est à pH 8,6 ou à pH 6,4.

L'allure de la courbe de la figure (pH 8,6) est tout à fait analogue à celle que nous avions obtenue à $\mu = 0,1$ (2) et traduit un équilibre monomère-dimère.

A pH 6,4 les valeurs de s_{20} sont indépendantes de la concentration dans l'intervalle de concentration étudiée (de 1 à 10 mg/ml) contrairement à ce



Constante de sédimentation en fonction de la concentration à différentes forces ioniques.

● pH 6,9; △ pH 6,4; O pH 8,6.

qu'indiquerait la loi d'action des masses. Les valeurs extrapolées à dilution infinie, s_{20} sont fonction seulement de la concentration en sels.

Nous avons porté dans le tableau suivant les valeurs de $s_{20,w}$, c'est-à-dire les valeurs extrapolées, corrigées de l'effet de viscosité et de densité par rapport à l'eau, pour différentes valeurs de la force ionique.

TABLEAU I.

μ	0,1	0,5	0,8	1,1	2,05
$s_{20,w}$	3,05	2,92	2,87	2,70	2,47

Des expériences récentes ([6]) faites au voisinage du point isoélectrique (pH 5,2) nous ont confirmé ces résultats, à savoir que les valeurs de s sont indépendantes de la concentration et diminuent lorsque la force ionique croît.

On peut imputer les résultats précédents soit à une variation du coefficient de friction par suite d'un changement de forme, soit à une dissociation. Pour lever l'ambiguïté nous avons fait des déterminations de poids moléculaire par diffusion de la lumière.

TABLEAU II.

μ	0,1	0,8	1,1	2,05
M_w	35 500	31 800	29 700	28 000

L'examen de ce tableau montre qu'il s'agit bien d'une dissociation.

D'autre part des mesures d'intensité diffusée à $\mu = 1,1$, à plusieurs valeurs de pH en fonction de la température (20, 35 et 45°) mettent en évidence que $\overline{M}_w$ varie très peu avec la température. La dissociation entraîne donc une variation d'enthalpie très faible, ce qui est en faveur de liaisons par interactions hydrophobes.

Sous l'effet des sels à forte concentration, la molécule se dissocie réversiblement en deux sous-unités (de pH 5 à 9), mais le processus n'est pas le même suivant que les molécules sont sous la forme native N (pH 6,4) ou transconformée R (pH 8,6) : la forme R diffère de la forme N par la présence d'un carboxyle ionisé dans la plage hydrophobe de chaque sous-unité. Dans un solvant aqueux l'organisation de l'eau autour de ces plages sera donc différente pour les deux formes. Ce modèle suppose évidemment que le pK de la transconformation est peu déplacé, comme on l'a montré à $\mu = 1,1$ (4).

Dans la forme R, la présence d'un groupe chargé ne permet pas la formation d'essaims de molécules d'eau vis-à-vis de la plage hydrophobe. L'addition d'ions Cl^- et Na^+ ne modifie donc pas sensiblement la structure de l'eau en interaction avec cette plage. On conçoit dès lors qu'une forte concentration en sels ($\mu = 1,1$) ne change pas l'allure du phénomène de dissociation observé pour $\mu = 0,1$. Par contre dans le cas de la forme N, l'addition d'ions doit perturber profondément l'organisation des molécules d'eau en essaim, ce qui affaiblit les interactions et favorise la dissociation.

Lorsque la molécule est sous la forme R, l'effet prédominant est l'effet de la concentration protéique, alors que sous la forme N, ce serait la proportion de molécules d'eau désorganisée qui conditionnerait sa dissociation.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) R. Townend, L. Weinberger et S. N. Timasheff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3175.
(2) Cl. Georges et S. Guinand, *B. B. A.*, 59, 1962, p. 737.
(3) C. Tanford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1628.
(4) D. Pantaloni, *Thèse*, Paris, 1965.
(5) H. A. McKenzie, W. H. Sawyer et M. B. Smith, *B. B. A.*, 147, 1967, p. 73.
(6) Cl. Ploton, Résultats non encore publiés.

(*Laboratoire de Biologie Physicochimique*, Bâtiment 433, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la hauteur de montée capillaire par la méthode galvanostatique impulsionnelle.* Note (*) de Mlle **Odile Dupré la Tour**, MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël**, **Pierre Jonville** et **Eugène Levart**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour mesurer la montée capillaire dans une électrode inerte monotubulaire, autrement que par la radiographie X, on propose une méthode électrique. La montée capillaire est déterminée, en même temps que la capacité de double couche de l'électrode, à partir de la courbe de réponse résultant de l'application d'une perturbation impulsionnelle.

Dans une Note précédente (1), il a été montré que la mesure de la hauteur de montée capillaire d'une solution électrolytique dans un tube métallique permet de tracer la courbe électrocapillaire du système électrochimique considéré. Pour cela, un procédé de détermination de la position du ménisque par radiographie X a été mis au point. Toutefois, ce procédé peut faire l'objet de réserves quant aux possibilités pratiques de son utilisation (2).

Dans la présente Note, on se propose de montrer qu'il est possible de déterminer la position du ménisque par une méthode purement électrique.

Considérons une électrode inerte monotubulaire de diamètre Ø, contenant une colonne d'électrolyte de longueur l et de résistance par unité de longueur R. Cette électrode, ayant une capacité de double couche par unité de longueur C, peut être représentée (*fig.*) par une ligne de transmission de type RC (3) ouverte à son extrémité (au niveau du ménisque $x = l$). Si l'on applique à cette électrode une impulsion galvanostatique d'amplitude I_0, la tension V à l'entrée de la ligne varie en fonction du temps selon (3) :

$$(1) \qquad V = 2 I_0 \sqrt{\frac{Rt}{\pi C}} \qquad \text{(aux instants initiaux)},$$

$$(2) \qquad V = I_0 \left(\frac{Rl}{3} + \frac{t}{Cl} \right) \qquad \text{(pour des temps d'observation plus longs)}.$$

L'extrapolation à $t = 0$ de la fonction linéaire représentée par l'équation (2) permet donc d'obtenir la valeur de $I_0(R\,l/3)$, et par conséquent l connaissant I_0 et R.

Les équations ci-dessus ne tiennent pas compte de l'existence du film d'électrolyte (4) surmontant généralement le ménisque. Ce film peut être représenté par une seconde ligne RC en série avec la précédente, ayant la même capacité par unité de longueur mais une résistance différente, fonction de l'épaisseur du film. Le traitement analytique rigoureux d'un système composé de deux lignes RC en série n'étant pas possible, on s'est attaché à déterminer par un calcul numérique l'influence d'un tel

film sur la réponse du système à une perturbation impulsionnelle. Pour cela, on a considéré à titre d'exemple une électrode de diamètre Ø = 400 μ contenant une solution électrolytique de résistivité $\rho = 14\ \Omega.\mathrm{cm}$, ces valeurs correspondant au cas étudié dans la partie expérimentale de ce travail. L'épaisseur du film a été supposée égale à 1 μ, ce qui représente la limite supérieure des valeurs généralement mesurées ([4]). L'analyse numérique effectuée au Centre de Calcul de la Direction des Études et Techniques nouvelles du Gaz de France ([5]) a permis de montrer que, quelle que soit l'étendue du film, son influence sur la réponse à une impulsion galvanostatique n'est perceptible que pour des hauteurs de la colonne

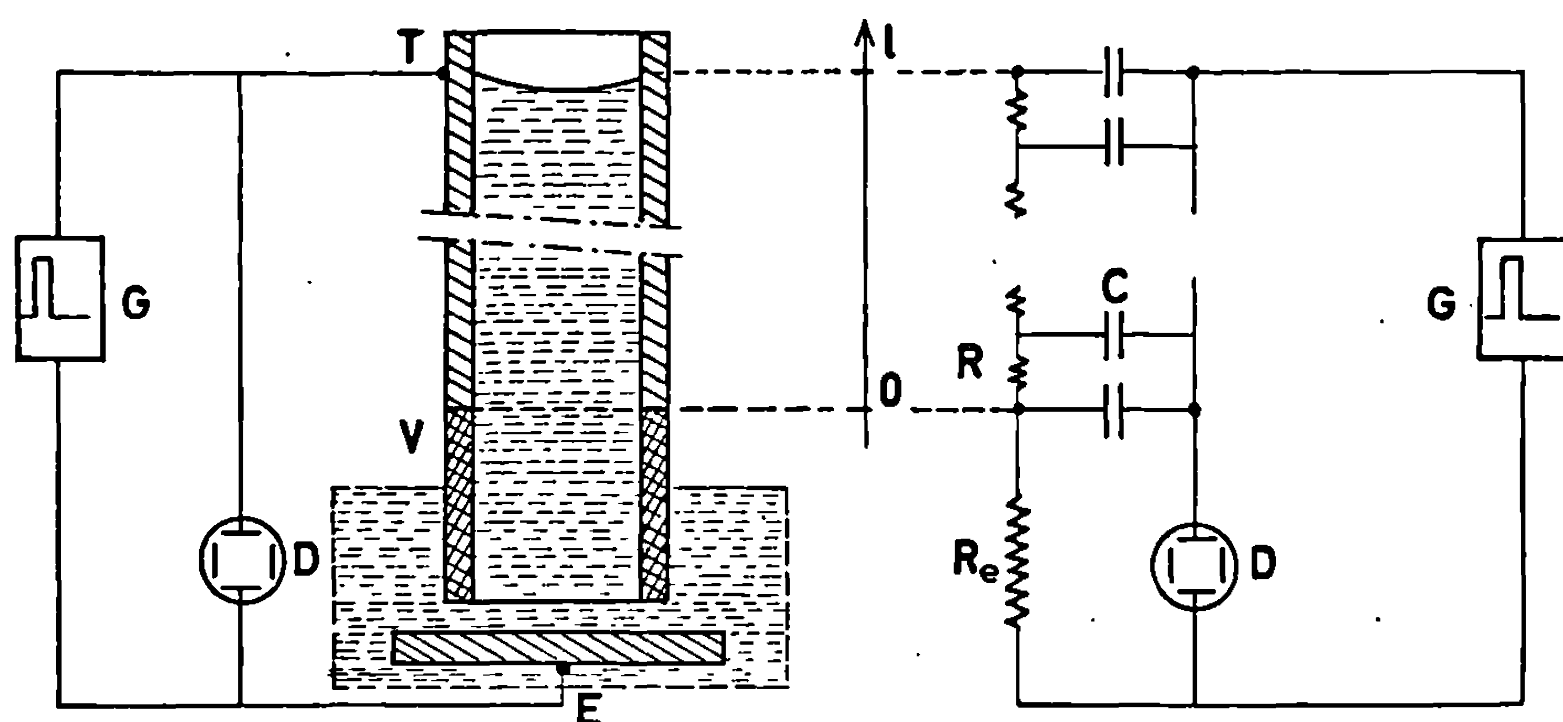


Schéma de la cellule et de son circuit équivalent. T, électrode tubulaire; V, tube de verre; E, contre-électrode; R_e, résistance de l'électrolyte hors électrode; R, résistance de l'électrolyte par unité de longueur d'électrode; C, capacité de double couche par unité de longueur; G, générateur d'impulsions; D, oscilloscope.

liquide l inférieures à 3 mm. Il en résulte que, pour les colonnes de hauteur supérieure à cette valeur, les équations (1) et (2) peuvent être utilisées directement sans qu'il soit nécessaire de tenir compte de l'effet perturbateur du film.

Les vérifications expérimentales de la possibilité d'appliquer l'équation (2) à la détermination de la hauteur de la colonne liquide ont été faites à l'aide de la cellule électrochimique spéciale décrite précédemment ([6]), constituée de deux compartiments reliés par l'électrode monotubulaire étudiée. Le compartiment inférieur renferme une solution de Na_2SO_4 1 N et une contre-électrode en or; le compartiment supérieur contient une atmosphère d'azote U. L'électrode est constituée d'un tube de cuivre de diamètre intérieur 400 μ raccordé à son extrémité inférieure à un tube de verre. Ce dispositif permet d'éviter la charge de la plus grande partie de l'électrode et d'améliorer ainsi la précision absolue des mesures, la seule significative pour la détermination des courbes électrocapillaires. Après s'être assuré que l'équilibre mécanique entre les phases en présence a été atteint, on a relevé les courbes de réponse du système à une impulsion

galvanostatique, pour différentes positions du ménisque déterminées simultanément par radiographie X. L'amplitude de l'impulsion appliquée a été choisie égale à 2,2 μ A, ce qui correspond à des variations de potentiel d'électrode ne dépassant pas 25 mV. Dans ces conditions, les variations de capacité de double couche avec le potentiel peuvent être négligées.

Dans tous les cas, on a observé l'existence d'une portion rectiligne sur la courbe de réponse. En prolongeant cette droite jusqu'à l'intersection avec l'axe des ordonnées on a pu déterminer, conformément à la formule (2) la valeur de $I_0 (R\,l/3)$ et par conséquent, connaissant I_0, ρ et $\varnothing$, la hauteur de la montée capillaire l.

De plus, on a calculé la capacité de double couche du système d'une part à partir de la pente de cette droite, équation (2), et d'autre part à partir de la portion initiale de la courbe de réponse retracée dans les coordonnées $(V, \sqrt{t})$, équation (1). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

$I_0 \frac{Rl}{3}$ (mV).	l (élec.) (mm).	l (RX) (mm).	C (1) (μ/Fcm²).	C(2) (μ/Fcm²).
5,3	6,5	7	44	40
7,4	9,0	9	50	39
10,5	12,8	12	54	35
10,9	13,4	13	57	45
12,0	14,7	14,5	50	49

On peut constater qu'il existe un bon accord entre les valeurs de l déterminées par la méthode proposée et par l'observation directe.

En conclusion, il a été prouvé que la détermination de la hauteur de montée capillaire dans un tube est possible par une mesure purement électrique. Elle permet d'éviter le recours à l'observation radiographique qui, bien que très précise, n'est pas applicable dans tous les cas. En revanche, la mesure électrique convient quelles que soient la nature et l'épaisseur de l'électrode tubulaire; elle ne nécessite aucun appareillage complémentaire à celui qui sert normalement aux mesures électrochimiques. De plus, elle présente l'avantage de permettre dans une même opération de déterminer à la fois la hauteur de montée capillaire et la capacité de double couche du système étudié.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) M. Bonnemay, G. Bronoël, P. Jonville et E. Levart, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5262.

(2) J. O'M. Bockris, K. Müller, H. Wroblowa et Z. Kovac, *J. Electroanal. Chem.*, 10, 1965, p. 416.

(3) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart, A. A. Pilla et E. Poirier d'Angé d'Orsay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4256.

(4) R. P. Iczkowski, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 1078.

(5) J. M. Coueïgnoux, Communication privée.

(6) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 727.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH et de la tension cathodique sur la formation des textures de fibre des dépôts électrolytiques de cobalt.* Note (*) de MM. **Michel Froment** et **Georges Maurin**, présentée par M. Jean Wyart.

On dégage le rôle du pH de la solution et de la tension cathodique dans la formation des textures de fibres des dépôts électrolytiques de cobalt. On décrit également la structure des cristallites des dépôts présentant une texture « mixte » $[100]_\varepsilon + [110]_\varepsilon$

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la formation des axes de texture des dépôts de nickel préparés à partir d'une solution de type Watts dépend essentiellement du pH de l'électrolyte et de la tension cathodique. Nous avons pu ainsi établir un diagramme pH-tension cathodique où figurent les zones de stabilité des diverses textures.

Nous décrivons dans cette Note les résultats obtenus dans le cas des dépôts électrolytiques de cobalt. Nous montrerons que, comme pour le nickel, le pH et la tension cathodique sont les paramètres qui déterminent les types de texture. Nous décrivons également les caractéristiques structurales de dépôts ayant une texture complexe.

La solution électrolytique utilisée a la composition suivante : 300 g/l $CoSO_4$ $7H_2O$, 35 g/l $CoCl_2$ $6H_2O$, 40 g/l H_3BO_3. Nous en modifions le pH par addition d'ammoniaque ou d'acide sulfurique. L'électrolyte évoluant avec le temps, il est nécessaire de le renouveler fréquemment afin que les résultats soient reproductibles. La tension cathodique est mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (E. C. S.) et est corrigée du terme de chute ohmique. Les méthodes de détermination des axes de texture et des caractéristiques structurales des dépôts ont été décrites par ailleurs [([2]), ([3])].

En maintenant le pH constant, nous avons vérifié que, comme dans le cas du nickel, les changements d'axes de texture s'effectuent à des tensions cathodiques déterminées lorsque la température de l'électrolyte varie. Nous avons donc situé les zones de stabilité des diverses textures sur un diagramme pH-tension cathodique représenté sur la figure 1.

Lorsque le pH de l'électrolyte est supérieur à 1,5, les dépôts obtenus ont la structure hexagonale compacte ε et peuvent présenter des textures d'axes $[100]_\varepsilon$ et $[110]_\varepsilon$ ainsi qu'une texture que nous qualifions de mixte. Comme dans le cas du nickel ([1]), deux textures ont le même axe de fibre [110]; il est probable qu'elles ne se forment pas suivant le même mécanisme puisqu'elles apparaissent à des tensions cathodiques très différentes et que les dépôts correspondants n'ont pas le même faciès.

Les dépôts de texture mixte sont obtenus dans un large domaine de tension cathodique et de pH (*fig.* 1). Les anneaux de Debye-Scherrer des diagrammes de diffraction des rayons X portent alors des taches de texture caractéristiques des axes de fibre $[100]_\varepsilon$ et $[110]_\varepsilon$. Ces taches ayant une largeur angulaire très importante (20 à 30°) se recouvrent partiellement, ce qui a laissé supposer que ce type de dépôts n'était pas texturé [4].

Lorsque le pH est inférieur à 1,5, le cobalt est constitué d'un mélange des phases hexagonale compacte ε et cubique à faces centrées α; la proportion de la seconde augmente lorsque le pH diminue. Aux tensions catho-

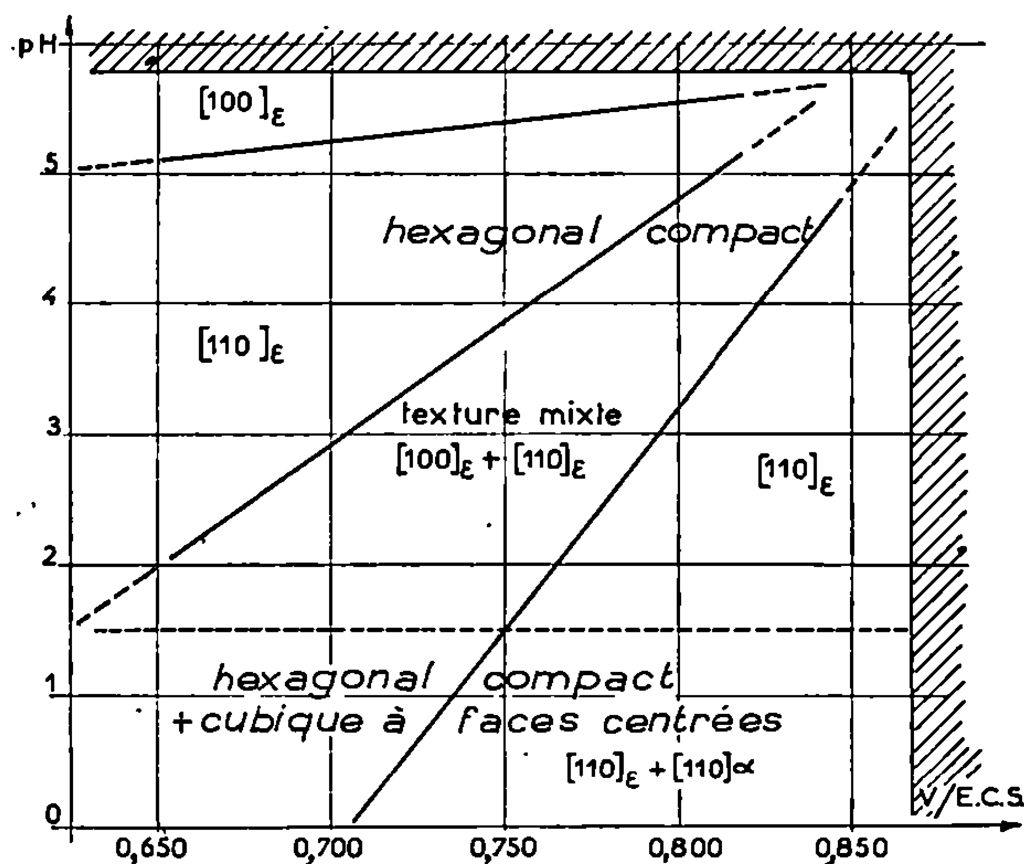


Fig. 1. — Axes de textures des dépôts électrolytiques de cobalt en fonction de la tension cathodique et du pH de la solution.

diques élevées coexistent les textures d'axes $[110]_\varepsilon$ et $[110]_\alpha$. Aux tensions cathodiques faibles, la phase ε n'est pas texturée, la phase ε présente la texture mixte.

Par examen au microscope électronique de répliques et de lames minces, nous avons étudié de façon systématique le faciès et la structure des dépôts obtenus dans les diverses zones du diagramme pH-tension cathodique. Tous ceux-ci présentent une très grande densité de défauts d'empilement (*fig.* 2 *a*), ce qui se traduit par la présence de lignes de diffusion parallèles à la direction [001] sur certains diagrammes de microdiffraction (*fig.* 2 *d*).

Étant données leurs particularités, nous nous limiterons à la description détaillée des dépôts de texture mixte $[100]_\varepsilon + [110]_\varepsilon$. Ceux-ci ne sont pas constitués d'un mélange des grains caractéristiques des textures $[100]_\varepsilon$ et $[110]_\varepsilon$, mais de grains tous identiques dont le faciès a l'aspect d'un long dièdre souvent incurvé (*fig.* 2 *b*). Comme on peut le voir sur la

figure 2 *a*, un grain est formé de deux parties accolées de telle manière que les plans compacts restent parallèles entre eux. Nous avons mis en évidence que l'une des parties a un axe $[100]_\varepsilon$ et l'autre un axe $[110]_\varepsilon$ orientés parallèlement à la normale au plan du dépôt. Ainsi, en faisant

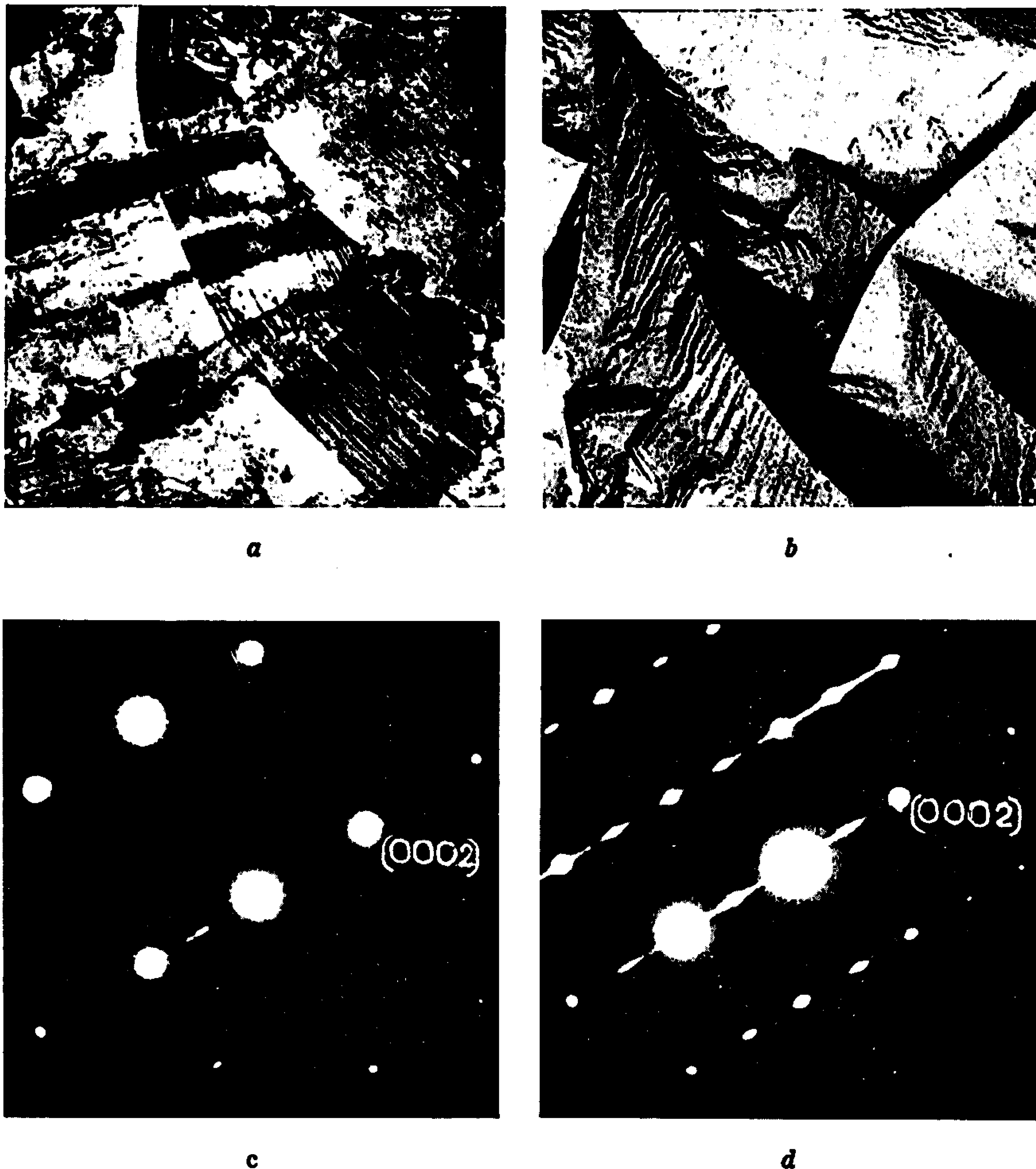


Fig. 2. — Structure d'un grain d'un dépôt électrolytique de cobalt présentant la texture mixte $[100]_\varepsilon + [110]_\varepsilon$.

(*a*) Micrographie électronique par transmission d'une lame mince. (G × 25 000.)

(*b*) Faciès d'un grain; réplique de carbone. (G × 25 000.)

(*c*) Diagramme de microdiffraction électronique de la moitié du grain orientée suivant l'axe $[100]_\varepsilon$.

(*d*) Diagramme de microdiffraction électronique de la moitié du grain orientée suivant l'axe $[110]_\varepsilon$.

diffracter successivement les deux zones du grain, nous obtenons des diagrammes représentés sur les figures 2 *c* et 2 *d*. Les taches d'indices (000 *l*) sont communes aux deux diagrammes. En choisissant un faisceau diffracté relatif à une tache caractéristique de l'un des deux diagrammes, on peut former l'image en champ noir de la moitié du grain correspondante ([5]).

La surface d'accolement des deux moitiés du grain n'est pas un défaut occasionnel, mais joue un rôle essentiel au cours de la formation de la texture mixte. En effet, nous avons vérifié, à l'aide d'une méthode décrite dans une précédente Note ([6]), que l'arête du dièdre, ligne d'émergence de la surface d'accolement, agit comme un site de nucléation préférentielle.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) M. Froment, G. Maurin et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1520.

(2) G. Maurin et M. Froment, *Mét. Corr. Ind.*, 487, 1966, p. 102.

(3) M. Froment et G. Maurin, *J. Microscopie*, 7, n° 1, 1968, sous presse.

(4) R. Sard, C. D. Schwartz et R. Weil, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 424.

(5) I. Epelboin, M. Froment et G. Maurin, Communication à la Société française de Minéralogie et Cristallographie, décembre 1967.

(6) G. Maurin et M. Froment, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 981.

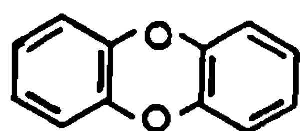
(Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S. associé à la Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *L'électrochimie du diphénylènedioxyde en milieux organique et hydroorganique. Évolution du radical cation primaire.* Note (*) de M. **Georges Cauquis** et Mme **Monique Maurey**, transmise par M. Louis Néel.

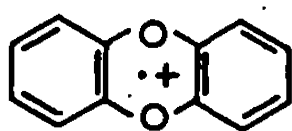
Au sein de l'acétonitrile anhydre, le diphénylènedioxyde s'oxyde à l'électrode de platine en un radical cation qui est suffisamment stable pour être isolé sous la forme de son perchlorate. Toutefois, il subit en présence d'eau un ensemble de réactions de dégradation dont l'élucidation permet d'expliquer les résultats obtenus au cours des électrolyses exhaustives effectuées en milieu hydroorganique.

Poursuivant notre étude des propriétés électrochimiques de composés hétérocycliques isologues qui a été abordée par le cas de la phénoxathine ([1]), nous avons précisé la nature des phénomènes subis par le diphénylènedioxyde (I) à une anode de platine au sein de l'acétonitrile 10^{-1} M en perchlorate de lithium, en nous attachant tout particulièrement à élucider les modes d'évolution du produit primaire de l'oxydation.

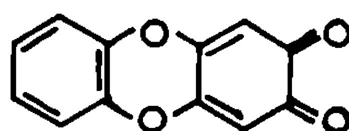
Cette oxydation se traduit par une courbe voltampérométrique présentant deux vagues. Seule, la première d'entre elles possède les caractéristiques d'une réaction électrochimique monoélectronique rapide contrôlée par la



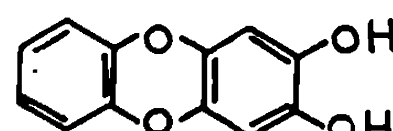
(I)



(II)



(III)



(IV)

diffusion ([2]). Son potentiel de demi-vague est de 1,090 V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/Ag^+, 10^{-2} M [([2]), ([3])]. Nous nous limiterons ici à l'étude de ce premier stade de l'oxydation dont l'étape primaire est donc la formation du radical cation (II), ce que confirment d'ailleurs un enregistrement de voltamétrie cyclique ([2]) et l'obtention d'un spectre de résonance paramagnétique électronique ([2]) montrant que l'électron non apparié est couplé avec quatre protons équivalents appartenant aux noyaux latéraux [$a_{\rm H} = 2,1$ Oe, valeur qui est en bon accord avec celle qui fut publiée récemment par Lamotte et Berthier à propos du même radical issu d'une oxydation chimique de (I) en milieu sulfurique ([4])].

Le radical (II) est d'ailleurs suffisamment stable pour que, à condition d'opérer dans un solvant convenablement déshydraté (concentration en eau d'environ 10^{-3} M), on puisse obtenir, par oxydation de diphénylènedioxyde 5.10^{-4} M au potentiel contrôlé de 1,20 V, une solution bleue ($\lambda_{max} = 666$ mμ) [12] dans laquelle une courbe voltampérométrique met en évidence une concentration en radical voisine de 5.10^{-4} M. En outre, si l'oxydation est effectuée à basse température (—10°C) sur une solution de diphénylènedioxyde plus concentrée (5.10^{-3} M), on observe la précipitation de cristaux bleu noir qui ont pu être identifiés au perchlorate du radical cation (II).

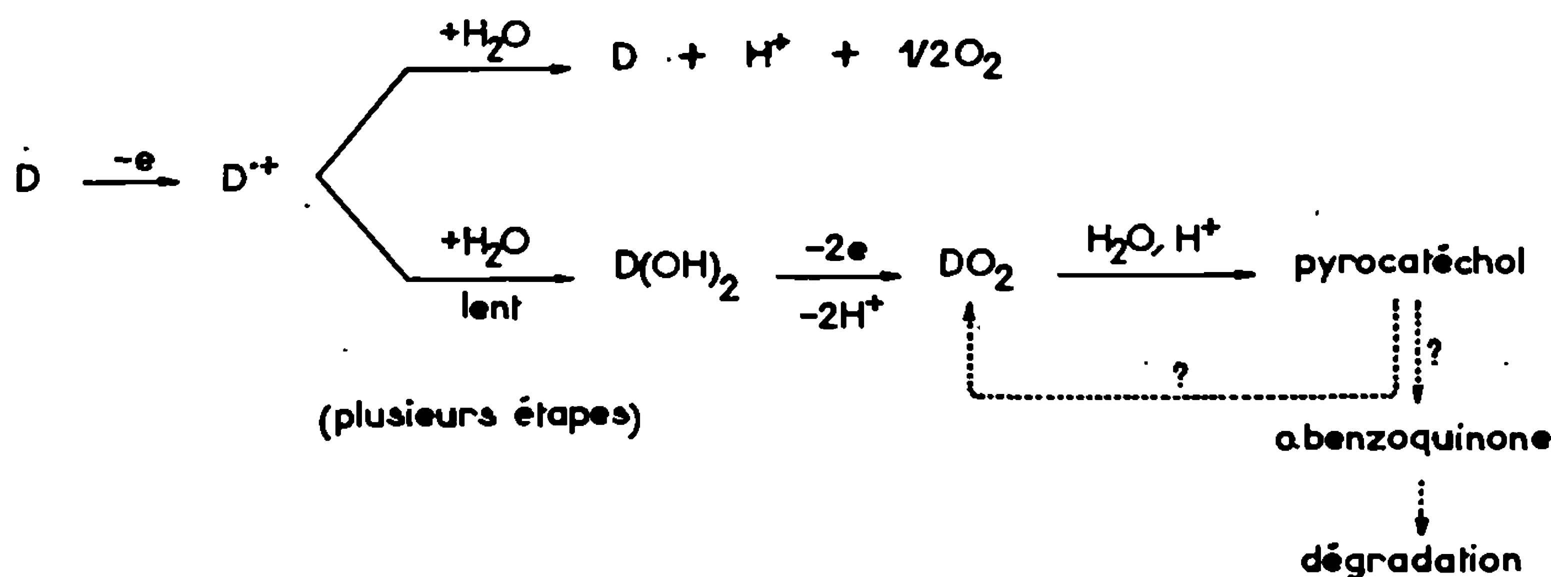
Le radical (II) est, en revanche, relativement instable en présence d'eau [5], de sorte qu'une oxydation réalisée sur une solution de diphénylènedioxyde 10^{-3} M dans de l'acétonitrile contenant de l'eau à la concentration 0,3 M nous a permis d'élucider les processus réactionnels qui ne manqueraient pas de se produire au cours d'une électrolyse menée de façon classique en milieu aqueux [6], du fait de la dégradation de ce radical. Une oxydation effectuée dans ces conditions à 1,20 V fait bien apparaître transitoirement le radical (II) mais on note, après une électrolyse exhaustive s'accompagnant de la disparition de ce dernier, que la coulométrie fait intervenir un nombre apparent d'électrons par molécule de diphénylènedioxyde qui est relativement élevé (9 à 10 dans certaines conditions opératoires).

Ce résultat peut s'expliquer par l'existence de deux modes de dégradation du radical (II) concurrents.

On constate tout d'abord, par des tracés répétés de la courbe voltampérométrique réalisée après l'arrêt d'une *oxydation encore incomplète* [environ un électron par molécule de (I)], que du diphénylènedioxyde est régénéré pendant que le radical (II) disparaît et que le milieu devient acide. Il est possible que cette réapparition de (I) provienne au moins en partie d'une oxydation lente de l'eau par le radical primaire, selon un type de réaction qui a déjà été invoqué par divers auteurs, ainsi que par l'un d'entre nous à propos de l'oxydation électrochimique des pentaphénylpyrroles [7].

En outre, après la disparition totale du radical (II), il apparaît lentement dans la solution un composé plus oxydable que le diphénylènedioxyde ($E_{1/2}$ voisin de 0,8 V, légèrement variable avec les conditions opératoires). Ce composé a pu être identifié au pyrocatéchol qui est connu pour être le principal produit de la dégradation que subit en milieu acide fort et en présence d'eau la quinone (III) [8], dégradation qui se produit aussi dans l'acétonitrile dans les conditions de nos électrolyses, ainsi que nous avons pu le vérifier. Bien que, dans ces conditions, cette quinone soit trop instable pour être isolée, sa présence transitoire dans les solutions électrolysées a pu être mise en évidence.

Il semble donc raisonnable d'admettre que le radical (II) subit comme principal mode de dégradation une transformation en cette quinone (III), laquelle doit résulter de l'oxydation du diphénol (IV) issu lui-même, en plusieurs étapes, d'une réaction du radical (II) avec l'eau. On pourrait donc résumer l'ensemble des réactions intervenant au cours d'une électrolyse exhaustive par le schéma suivant, dans lequel D représente le diphénylènedioxyde, tandis que DO_2 et $D(OH)_2$ symbolisent respectivement la quinone (III) et le diphénol (IV) [9] :



L'oxydation du pyrocatéchol pouvant, dans certaines conditions, donner naissance à la quinone (III) [(8), (10)], il est, en outre, possible que cette réaction qui peut se produire au cours des électrolyses prolongées effectuées à 1,20 V régénère partiellement cette quinone. Plus vraisemblablement, cette oxydation conduit à l'*ortho*-benzoquinone qui est instable dans le milieu [11].

Il y a peu d'espoir de détecter la présence du diphénol (IV) tant au cours de l'électrolyse qu'après l'arrêt de celle-ci. En effet, étant donné son potentiel d'oxydation de 0,56 V, d'une part, et la lenteur de la réaction lui donnant naissance, d'autre part, ce composé ne peut subsister dans la solution puisqu'il est oxydé dès sa formation, soit à l'électrode, soit par le radical (II). Cette dernière réaction d'oxydoréduction, qui s'est effectivement révélée être instantanée dans l'acétonitrile, constitue sans aucun doute un second mode de régénération du diphénylènedioxyde. La quinone (III), en revanche, n'est pas oxydée dans ces conditions du fait de la valeur de son potentiel de demi-vague (1,71 V, courbe voltampérométrique déformée aux concentrations courantes par des phénomènes d'électrode). Elle ne disparaît donc lentement du milieu réactionnel que par sa seule dégradation résultant de la présence simultanée d'eau et d'acide fort et conduisant au pyrocatéchol. L'oxydation de ce dernier à l'anode contribue, avec celle du diphénylènedioxyde éventuellement régénéré par l'oxydation de l'eau par le radical (II), à fournir un bilan

en électricité supérieur aux six électrons par molécule d'hétérocycle (I) qu'on devrait observer si la réaction ne conduisait qu'à la seule quinone (III) selon le bilan



$$D + 2H_2O \rightarrow DO_2 + 6H^+ + 6e.$$

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) C. Barry, G. Cauquis et M. Maurey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2510.

(2) *Voir* dans la référence (1) les détails de ce type de déterminations.

(3) La valeur de 0,991 V qui a été publiée pour ce potentiel de demi-vague dans notre référence (1) était repérée par rapport à une électrode de comparaison légèrement différente de celle que nous avons utilisée dans le présent travail.

(4) B. Lamotte et G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 369.

(5) Il se dissout cependant dans l'eau en donnant une solution bleue qui conserve sa couleur pendant quelques minutes.

(6) Nous entendons par là un milieu constitué par de l'eau à laquelle on aurait ajouté la quantité tout juste suffisante d'un solvant organique miscible pour solubiliser le diphénylènedioxyde, ainsi que cela est couramment pratiqué.

(7) *Voir* G. Cauquis et M. Genies, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3220 et les références citées à la page 3225 de ce Mémoire.

(8) W. G. C. Forsyth, V. C. Quesnel et J. B. Roberts, *Biochim. Biophys. Acta*, 37, 1960, p. 322.

(9) L'élucidation des détails du processus réactionnel est actuellement en cours. Elle fera l'objet d'un Mémoire à paraître au *Bulletin de la Société chimique de France*.

(10) F. R. Hewgill, T. J. Stone et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 408.

(11) R. Willstatter et F. Muller, *Chem. Ber.*, 41, 1908, p. 2580,

(12) M. Tomita et S. Ueda, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 12, 1964, p. 33.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère*
et *Faculté des Sciences de Grenoble.*)

CHROMATOGRAPHIE. — *Sur l'identification des composés séparés par chromatographie en phase gazeuse. Application aux dérivées hydroxylés.* Note (*) de MM. **Dominique Zarazir**, **Paul Chovin** et **Georges Guiochon**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs décrivent une méthode d'identification des composés hydroxylés et des esters existant dans les mélanges examinés par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode consiste à mesurer les indices de rétention sur trois phases soigneusement choisies, à utiliser une représentation graphique sur un diagramme triangulaire permettant d'attribuer un domaine à chaque fonction, enfin, à provoquer des déplacements prévisibles de la position des points représentatifs par estérification (alcools) ou saponification (esters).

L'identification des produits séparés par chromatographie en phase gazeuse est un problème qui n'est pas encore résolu d'une manière satisfaisante dans le cas général. La difficulté résulte de la faiblesse de la quantité d'informations qu'on peut déduire d'un chromatogramme, comparée au grand nombre de composés possibles. Il convient donc de chercher à présenter ces informations de la meilleure façon pour en réduire le gaspillage.

Le plus grand succès, dans cette dernière voie, a été obtenu par le système des indices de rétention (1), que nous adopterons ici pour des raisons bien connues.

Toutefois, le seul indice de rétention d'un composé inconnu sur une colonne donnée est tout à fait insuffisant pour permettre de l'identifier. C'est la raison pour laquelle, afin d'augmenter la quantité d'informations disponible, on a surtout cherché à multiplier les mesures, en utilisant des phases stationnaires distinctes, choisies de telle sorte que les forces d'interaction soluté-solvant soient aussi différentes que possible (1). La méthode est encore insuffisante pour assurer une identification certaine, si l'on n'utilise que deux phases, et devient d'autant plus complexe qu'on met en œuvre un plus grand nombre de phases, en raison des difficultés croissantes de représentation de l'information obtenue.

Pour identifier les dérivés hydroxylés, nous avons combiné l'emploi de trois phases, la préparation de dérivés fonctionnels, la méthode des indices et une présentation graphique spéciale des données de rétention.

Les trois phases stationnaires utilisées sont le polyméthylsiloxane « SE 30 », le polyéthylèneglycol « Carbowax 20 M » et le polysuccinate de diéthylèneglycol (SDEG). Elles ont été choisies à la fois pour leur stabilité thermique et parce que les interactions soluté-solvant qui s'y manifestent sont respectivement dominées par des forces de dispersion et par des forces polaires

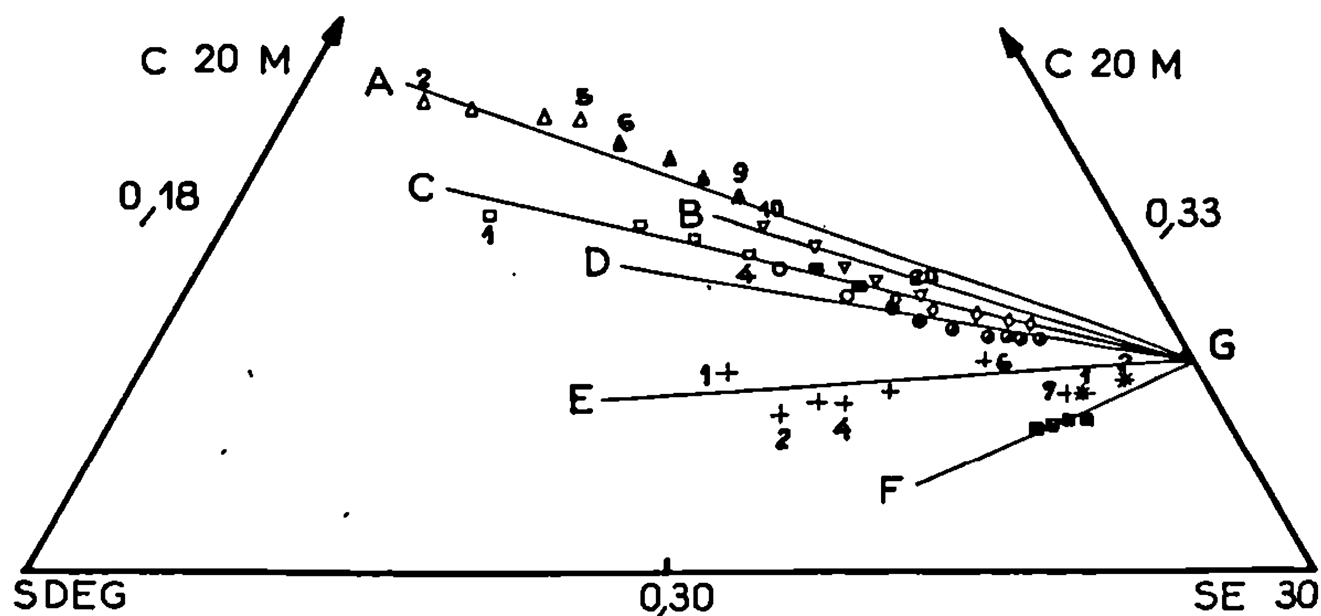


Fig. 1. — Points figuratifs d'alcools aliphatiques et de leurs dérivés sur un diagramme triangulaire.
G, centre de gravité du triangle.

A (alcools normaux) : △, éthanol à pentanol-1, 100°C; ▲, hexanol-1 à nonanol-1, 140°C.

B : ▽, décanol-1 à octadécanol-1, 180°C.

C (acétates) : □, méthyle à *n*-butyle, 100°C; ■, *n*-hexyle et *n*-octyle, 140°C; ◇, *n*-décyle à *n*-octadécyle, 180°C.

D (butyrates) : O-éthyle et *n*-butyle, 100°C; ◑, *n*-hexyle et *n*-octyle, 140°C; *n*-décyle à *n*-octadécyle, 180°C.

E (trifluoroacétates) : +, *n*-butyle (1) à *n*-octyle (5), 100°C, *n*-heptyle, *n*-octyle et *n*-nonyle (6) et *n*-dodécyle (7) à 140°C; *, éthers O-triméthylsilylés de *n*-butyle à *n*-décyle (1) à 100°C et de *n*-dodécyle à *n*-octadécyle (2) à 140°C.

F : ⊠, heptafluorobutyrates de *n*-nonyle à *n*-tétradécyle à 140°C.

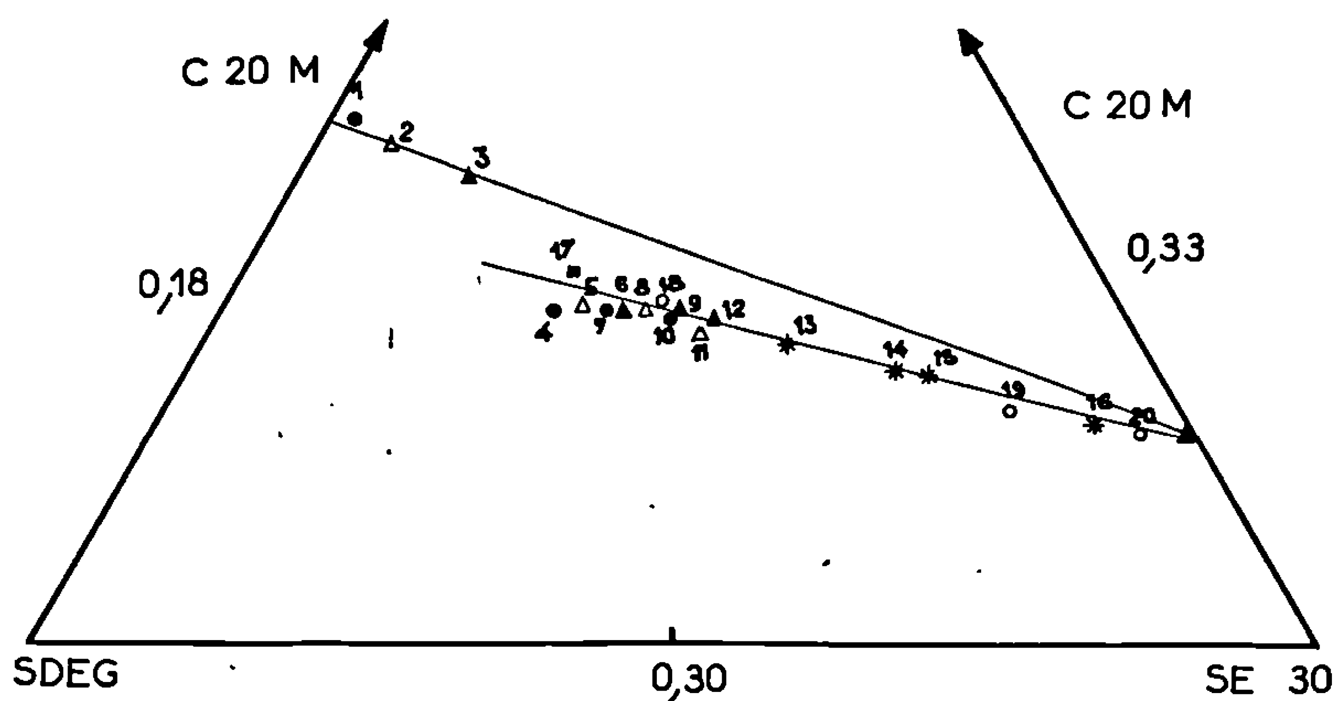


Fig. 2. — Points figuratifs de phénols et de leurs dérivés sur un diagramme triangulaire.

● : 1, phénol; 2, *o*, *m*, *p*, crésols (confondus); 3, diméthylphénols (confondus).

△ (acétates) : 4, de phényle; 5, de crésyle (*o*, *m*, *p*); 6, de diméthylphényles (confondus).

▲ (propionates) : 7, de phényle; 8, de crésyle (*o*, *m*, *p*); 9, de diméthylphényles (confondus).

□ (butyrates) : 10, de phényle; 11, de crésyle (*o*, *m*, *p*); 12, de diméthylphényles (confondus).

■ (éthers o-triméthylsilylés) : 13, de phényle; 14, de crésyle (*o*, *m*, *p*); 15, de diméthylphényles (confondus); 16, de cyclohexyle.

O (divers) : 17, cyclohexanol; 18, benzène; 19, cyclohexane; 20, 2.2.4-triméthylpentane.

à caractère électroaccepteur ou électrodonneur. Les dérivés fonctionnels des alcools et phénols étudiés sont les acétates, propionates, butyrates, trifluoracétates, pentafluoropropionates et heptafluorobutyrates, et les éthers O-triméthylsilylés; la préparation de ces composés est aisée, même sur de très faibles échantillons (2).

Le diagramme triangulaire de Brown (3) convient bien pour représenter les résultats obtenus, mais à la différence de cet auteur nous avons préféré utiliser les « fractions d'indices de rétention » :

$$F_1 = \frac{I_1}{I_1 + I_2 + I_3}, \qquad F_2 = \frac{I_2}{I_1 + I_2 + I_3}, \qquad F_3 = \frac{I_3}{I_1 + I_2 + I_3},$$

où I_1, I_2, I_3 sont respectivement les indices de rétention d'un composé sur « SE 30 », « Carbowax 20 M » et « SDEG ».

On peut alors représenter le dérivé correspondant par un point de coordonnées F_1, F_2, F_3 sur un diagramme triangulaire, les sommets correspondant aux valeurs unité de chacune des trois fractions et les bases aux valeurs nulles. Les points représentatifs des composés étudiés se groupant dans une petite partie du diagramme, nous avons représenté figures 1 et 2 un agrandissement de la seule partie utile.

On voit sur la figure 1 que les points correspondant aux dérivés d'une série homologue se placent sur une droite passant par le centre de gravité G du diagramme triangulaire ou à son voisinage immédiat. Ceci résulte de la propriété connue des indices de rétention de croître linéairement dans une série homologue (1), l'incrément par atome de carbone étant voisin de 100 unités d'indice. Dès lors, lorsque le nombre d'atome de carbone croît, chaque fraction tend vers 1/3 et le point figuratif se rapproche de G.

On voit aussi que la position des points représentatifs des différents composés dépend encore moins de la température que les indices eux-mêmes, ce qui est un avantage important. Enfin, les éthers O-triméthylsylilés sont représentés par des points très voisins du centre de gravité.

Des résultats analogues sont obtenus avec les phénols et leurs esters (*fig.* 2). Les points figuratifs des phénols se situent sur une droite voisine de celle des *n*-alcanols-1, mais ils sont très loin du centre de gravité, près des premiers termes de la série alcoolique, bien que leurs indices soient très supérieurs. De plus, au contraire de ce qui se passe avec les alcools, les points représentatifs des esters des différents acides sont sur une même droite qui porte aussi ceux des éthers silylés et du benzène. Ceci semble dû à l'importance de la contribution du noyau aromatique aux interactions en solution. Cela ressort de la comparaison des points correspondant au benzène, au phénol et à ses dérivés d'une part, au cyclohexane, au cyclohexanol et à ses dérivés d'autre part.

Ces exemples montrent l'intérêt de la méthode exposée. Sur le diagramme triangulaire, les domaines correspondant aux différentes fonctions étudiées sont déjà bien séparés; ils le seraient encore mieux si l'on utilisait des

phases plus spécifiques. La place du point figuratif d'un composé inconnu sur le diagramme triangulaire et la valeur absolue de ses indices permettent d'en suggérer l'identification; celle-ci est confirmée si après traitement avec un réactif approprié, le pic du composé étudié disparaît pour être remplacé par un autre pic dont les indices et la position sur le diagramme correspondent aux prévisions. Si le corps inconnu a été identifié comme un alcool, on peut le transformer en ester; s'il a été identifié comme un ester, l'hydrolyse ou la transestérification permettent d'identifier l'alcool, l'identification de l'acide se faisant de même par transestérification.

Cette méthode permet de procéder rapidement et simplement à l'identification de nombreux composés existant dans des mélanges naturels ou synthétiques.

(*) Séance du 26 février 1968.

(1) A. Wehrli et E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2709.

(2) M. Pesez, *Méthodes et Réactions de l'analyse organique*, Masson, Paris, 1953; C. C. Sweeley et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.

(3) I. Brown, *J. Chromatog.*, 10, 1963, p. 284.

(*S. I. F. A., Saint-Denis, Seine-Saint-Denis,*
Laboratoire Municipal, Paris
et *École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Propriétés plastiques des monocristaux d'alliage de magnésium-5 % atomique indium.* Note (*) de MM. **Pierre Bach**, **Claude Escaravage** et **Georges Champier**, présentée par M. Jean Laval.

Les propriétés plastiques de l'alliage magnésium-5 % atomique indium ont été étudiées par traction de monocristaux pour des températures variant de 77 à 290°K. On a mis en évidence l'influence de l'indium sur la valeur de cission critique pour le glissement sur le plan (0001) : l'augmentation observée, d'autant plus grande que la température est plus basse, doit être attribuée à des effets autres que l'effet de taille.

L'alliage magnésium-indium est préparé à partir de métaux dont la pureté est égale à 99,99 %; il est obtenu par fusion des deux constituants dans des creusets cylindriques en graphite, sous atmosphère d'argon. La différence des poids atomiques de l'indium (114,8) et du magnésium (24,3) entraîne une variation de la concentration le long du lingot

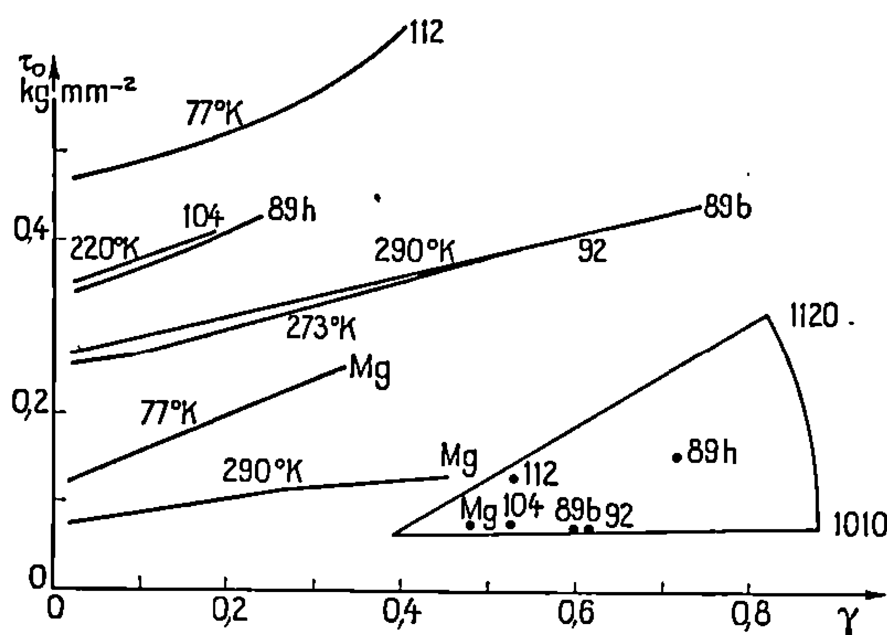


Fig. 1. — Courbes donnant les variations de la cission τ sur le plan (0001) en fonction du cisaillement γ pour différentes températures. Le pôle de la direction de traction est repéré pour chaque éprouvette dans la projection stéréographique du triangle standard.

et le prélèvement de matière pour la préparation des monocristaux est effectué parallèlement à l'axe du cylindre.

Des échantillons monocristallins de $3 \times 5 \times 200$ mm³ ont été préparés par la méthode de Bridgman à partir de germes de magnésium pur dans des creusets de graphite en plusieurs parties. Pour une vitesse de translation du four égale à 8 mm/H, 50 % des échantillons sont monocristallins, mais seulement 10 % ont une orientation identique à celle du germe; dans les autres cas, soit l'échantillon est polycristallin à gros grains, soit l'orientation du monocristal diffère de celle du germe d'un angle qui peut atteindre 20°. Une vitesse plus faible, 2 mm/H, permet d'améliorer les deux proportions précédentes. Après un recuit d'homogénéisation de 72 h

à 500°C, la variation de concentration d'indium le long de l'axe du cristal est inférieure ou égale à 0,005 % atomique/mm, la valeur moyenne étant toujours très voisine de 5 % atomique. Ces échantillons ont été découpés par électroérosion en portions de 70 mm de long; la section de la partie calibrée, longue de 30 mm, est alors ramenée à $2,5 \times 4$ mm² par polissage chimique.

Les essais de traction ont été effectués à 77, 220, 273 et 290°K avec une vitesse de déformation égale à $2,8.10^{-5}$ s^{-1}. On a représenté à la figure 1 les courbes déduites des courbes de traction et donnant les variations de la cission sur le plan (0001) en fonction du cisaillement; on a également

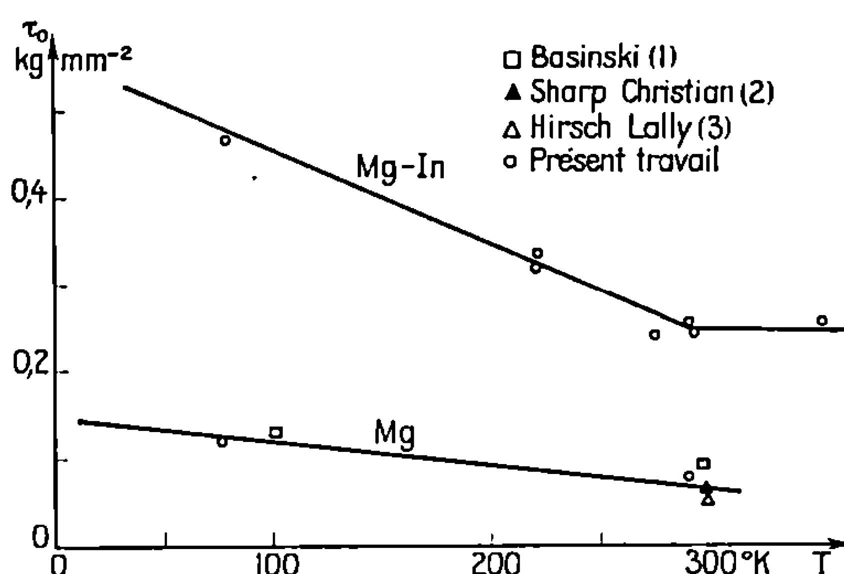


Fig. 2. — Variation de la cission critique τ_0 pour le glissement sur le plan (0001) en fonction de la température pour le magnésium pur et pour l'alliage magnésium-5 % atomique indium.

reporté les courbes obtenues avec le magnésium pur à 77 et 220°K. On note immédiatement un durcissement important produit par l'introduction d'indium.

Les variations de la cission critique sur le plan (0001) en fonction de la température sont reportées à la figure 2 pour le magnésium pur et pour l'alliage. Dans le premier cas, les points expérimentaux que nous avons obtenus se raccordent bien avec les mesures déjà publiées [(1), (2), (3)]. L'addition d'indium augmente nettement la valeur de la cission critique à toute température et cet effet est d'autant plus sensible que la température est plus basse. A 77°K, la contribution de la partie activée de la cission critique représente 51 % de la cission totale. Cette proportion n'est que de 32 % pour le magnésium pur. On peut donc prévoir que l'indium donne lieu, sur le plan (0001) à un ancrage des dislocations susceptible d'être activé thermiquement.

Le taux de durcissement corrigé de l'effet de la température est mesuré par $(1/\mu)(d\tau/d\gamma)$ dans la partie rectiligne des courbes de déformation de la figure 1. Les valeurs obtenues sont égales à

77°K.	220°K.	273°K.	290°K.
$2,56.10^{-4}$	$2,1 \pm 0,3.10^{-4}$	$1,81.10^{-4}$	$1,65.10^{-4}$ $0,64.10^{-4}$ (Mg)

Les valeurs du module de cisaillement μ utilisées ont été tirées des travaux de Slutsky et Garland (4) et Eros et Smith (5). On note que l'alliage se durcit plus vite que le métal pur et que le taux du durcissement est une fonction décroissante de la température.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les observations de Sheely, Levine et Nash [(6), (7)] qui ont étudié la déformation par fluage d'un alliage de magnésium-1 % atomique indium.

L'indium et le magnésium ayant même rayon atomique, 1,62 Å, la contribution de l'effet de taille au durcissement est nulle. La détermination des mécanismes qui produisent ce durcissement et, en particulier, le calcul de l'énergie d'activation et du volume d'activation, sera effectuée à la suite des mesures actuellement en cours. Des essais de traction sur des éprouvettes convenablement orientées permettent également de préciser l'effet de l'indium sur le glissement sur les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) Z. S. Bazinski, *Austr. J. Phys.*, 13, 1960, p. 284.
(2) J. V. Scharp et J. W. Christian, *Phys. Stat. Sol.*, 11, 1965, p. 831.
(3) P. B. Hirsch et J. S. Lally, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 595.
(4) L. J. Slutski et C. W. Garland, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 972.
(5) S. Eros et C. S. Smith, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 14.
(6) E. D. Levine, W. F. Sheely et R. R. Nash, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 521.
(7) W. F. Sheely, E. D. Levine et R. R. Nash, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 693.

(Laboratoire de Physique du Solide,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Aptitude à la polymérisation des structures gem-dihalocyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, Alain Pleurdeau** et **Jean-Claude Brosse**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés du cyclopropane et de ses dérivés peuvent s'expliquer en attribuant au cycle un caractère partiellement insaturé. La polymérisation des composés dihalocyclopropaniques est peu connue et les résultats obtenus dans la présente Note n'ont pas permis d'élucider entièrement ce genre de réaction. La polymérisation du diméthyl-1.1 dichloro-2.2 cyclopropane a été spécialement étudiée entre + 50 et + 80°C en présence d'une série de catalyseurs du type Ziegler-Natta. Dans tous les cas, ces réactions ont conduit à des polymères de masse généralement inférieure à 10 000.

Des travaux sur le cyclopropane ([1]) et sur ses dérivés ([2]) ont laissé entrevoir le rôle que pourrait jouer ce cycle dans de nouvelles polymérisations, sous l'action de catalyseurs du type « cationique ». Le cycle en C_3 s'ouvre en donnant un carbocation qui joue un rôle analogue à celui qui serait issu de l'ouverture d'une double liaison carbone-carbone. Ces premiers résultats s'accordent avec la structure du cyclopropane dont les liaisons C—C sont formées par recouvrement incomplet d'orbitales atomiques sp^5 ([3]) dont le caractère p est fortement marqué, ce qui confère au cycle une certaine insaturation répartie sur la structure tricentrique. Ceci est confirmé par certaines études portant sur la pseudoconjugaison entre un groupe cyclopropyle et des doubles liaisons carbone-carbone comme c'est le cas pour le phénylcyclopropane ([4]).

Les premiers travaux ont porté sur la polymérisation de composés gem-dihalocyclopropaniques, en particulier le dichloro-1.1 diméthyl-2.2 cyclopropane (I) et le tétraméthyl-1.1-2.2 dichloro-3.3 cyclopropane (II). Il n'est pas exclu que (I) ait déjà été soumis à des essais de polymérisation [([5]), ([6])], mais il ne paraît pas exister de publication à ce sujet.

Les monomères ont été préparés par addition du dichlorocarbène (engendré par α-élimination basique du chloroforme ou du trichloracétate de méthyle en présence de méthylate de sodium ou de tertiobutylate de potassium), respectivement sur l'isobutène et le tétraméthyléthylène. Le groupe cyclopropyle a été caractérisé sur ces monomères par ses bandes d'absorption à 3 040 et 1020 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge; puis ils ont été soumis à l'action de catalyseurs tels que $Et_3Al/TiCl_4$, $Et_2AlCl/TiCl_4$... en tube scellé, à des températures variant de + 50 à + 80°C, le solvant étant le n-hexane et les durées de réaction allant de quelques heures à plusieurs jours. Les polymères obtenus à partir de (I) sont précipités dans le méthanol additionné de 1 % de HCl concentré. Les masses moléculaires mesurées par osmométrie sont comprises entre 3 000 et 5 000. La masse du polymère est d'autant plus grande que la température est plus élevée et que la quantité de catalyseur est moins importante.

En revanche, le taux de conversion du monomère est proportionnel à la concentration du catalyseur et peut atteindre 35 à 40 % pour des températures voisines de 80°C. Le polymère obtenu à partir de (I) est soluble dans les solvants hydrocarbonés usuels; les microdéterminations analytiques de C, H, Cl conduisent à une formule brute qui s'accorde avec



Fig. 1.

l'hypothèse du départ d'une molécule de HCl, ce qui revient à admettre une réaction de déhydrohalogénation avec création d'une double liaison carbone-carbone.

La structure gem-dihalocyclopropanique peut être considérée comme assez stable et le cycle en C_3 ne s'ouvre que sous l'action de dérivés organo-

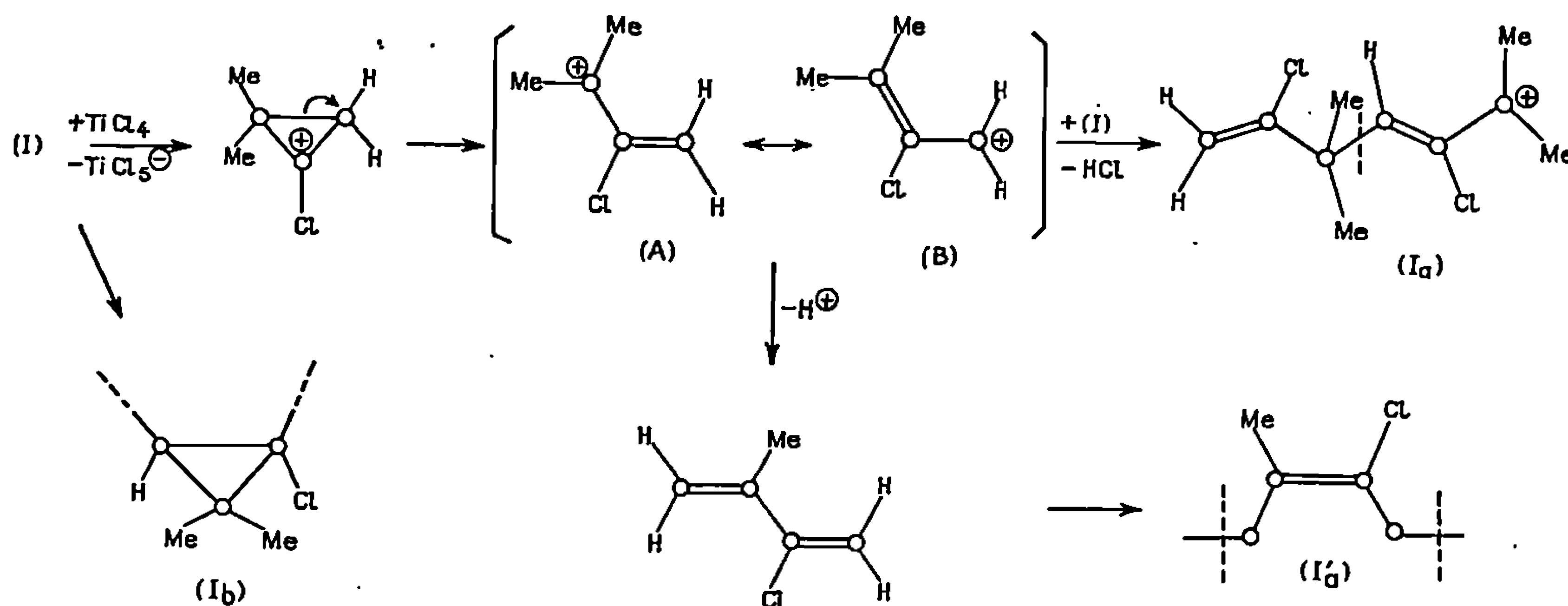


Fig. 2.

métalliques tel que le butyllithium ([7]) ou bien avec certains acides de Lewis ([8]) principalement $AlCl_3$. L'ouverture du cycle tricentrique pourrait se ramener à la formation d'un ion chloroallylium qui serait peut-être stabilisé par résonance (A)↔(B). La formule (A) plus probable que la formule (B) se comporterait comme initiateur et par attaque d'une nouvelle molécule de (I) conduirait à un motif élémentaire du type (I *a*). La polymérisation s'effectuerait en position 1.3 comme le montre la figure 2. Toutefois, à partir de la formule (A) il est possible d'envisager une déprotonation sur un méthyle voisin du carbonium, conduisant au méthyl-2 chloro-3 butadiène-1.3.

Celui-ci, dérivant directement de l'initiateur, ne pourrait exister qu'en faible quantité, et sa polymérisation possible mais limitée conduirait à

un polymère de structure (I′ *a*). Cette réaction parallèle gênerait la formation du polymère (I *a*) suivant le mécanisme précédemment cité. Le caractère hétérogène de la catalyse de Ziegler-Natta semble favoriser la polymérisation de (I) et donner un taux de conversion plus important que le processus purement cationique.

En spectroscopie infrarouge une bande de faible intensité à 1620 cm^{-1} et une bande à 860 cm^{-1} confirment l'hypothèse d'un chlore vinylique. La présence d'un épaulement à 3 040 cm^{-1} ne permet pas cependant d'éliminer complètement l'hypothèse d'une structure cyclopropanique résiduelle du type (I *b*). Les spectres de R. M. N. sont rendus difficilement exploitables par l'absence de pics précis, probablement à cause de la rigidité de la chaîne macromoléculaire.

Dans les mêmes conditions, le composé (II) ne polymérise pas. Les carbones du cycle tricentrique sont dépourvus d'hydrogène et ne peuvent donner lieu à aucune déhydrohalogénation. Ceci constitue un argument indirect en faveur du premier mécanisme de polymérisation proposé pour (I). Afin de vérifier plus complètement la structure (I *a*) la bromation et l'ozonolyse sont effectuées sur le polymère. Enfin, il convient de remarquer que la structure proposée (I *a*) peut éventuellement donner lieu à une nouvelle déhydrohalogénation aux dépens du chlore et de l'hydrogène portés par la double liaison. Ce genre de β-élimination est généralement difficile mais le voisinage des quatre méthyles pourrait modifier la réactivité dans un sens favorable. Cette réaction secondaire permettrait l'accès à un nouveau polymère possédant des triples liaisons carbone-carbone.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) C. D. Lawrence et C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 713-716; C. F. H. Tipper et D. A. Walker, *Ipid.*, 1956, p. 2241.

(2) S. Aoki, Y. Harita, T. Otsu et M. Imoto, *Bull. Soc. chim. Japon*, 39, 1966, p. 889; W. Naegele et H. Haubenstock, *Tetrahedron Leiters*, 48, 1965, p. 4283.

(3) J. E. Kilpatrick et R. Spitzer, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 463; C. A. Coulson et W. E. Moffitt, *Ibid.*, 15, 1947, p. 151.

(4) W. W. Robertson, J. F. Music et F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5260.

(5) J. A. Kemp and Co. Brit. nº 1, 043. 485, 1966.

(6) D. W. Young, R. R. Chambers et E. M. Pare, U. S. nº 3. 062. 754, 1962.

(7) Lars Skattebol, *Acta Chemica Scandinavica*, 17, nº 6, 1963, p. 1683.

(8) Lars Skattebol et B. Boulette, *J. Org. Chem.* 31, janvier 1966, p. 81.

(Faculté des Sciences de Caen,
Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire, C. S. U.,
route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la déshydratation de la dihydroxyacétone et de l'aldéhyde glycérique en méthylglyoxal.* Note (*) de Mme **Danièle Fleury**, MM. **Pierre Souchay** et **Maurice-Bernard Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme de la déshydratation en milieu acide de la dihydroxyacétone $CH_2OH—CO—CH_2OH$ (A) et de l'aldéhyde glycénique $CH_2OH—CHOH—CHO$ (B) est déterminé par une étude cinétique; l'étape déterminante est l'ènediolisation.

La réaction a été décrite la première fois *en présence* de chlorhydrate de semicarbazide [1], sans que le mécanisme en soit élucidé; le méthylglyoxal était caractérisé par sa semicarbazone insoluble (I). Dans ce cas, on peut craindre une action spécifique de la semicarbazide [2] conduisant à la formation de la semicarbazone de l'aldéhyde hydroxypyruvique (II); aussi a-t-on commencé par s'assurer que l'analyse permettait la distinction entre les deux semicarbazones :

(I) $CH_3—C(=N—NH—CO—NH_2)—CH=N—NH—CO—NH_2,$

(II) $CH_2OH—C(=N—NH—CO—NH_2)—CH=N—NH—CO—NH_2,\ H_2O.$

	C.	H.	N.
Calculé pour $C_5H_{10}N_6O_2$ (I) (%)	32,30	5,40	45,10
» » $C_5H_{10}N_6O_3$, H_2O (II) (%)	27,30	5,45	38,20
Trouvé (%)	32,64	6,10	45,09

On voit que la semicarbazone engendrée est bien (I). On a ensuite vérifié que la réaction pouvait intervenir *en l'absence* de chlorhydrate de semicarbazide, et aussi bien à partir de l'aldol, l'aldéhyde glycérique [3] :



$$CH_2OH—CO—CH_2OH \rightleftharpoons CH_2OH—CHOH—CHO \rightarrow CH_3—CO—CHO + H_2O.$$

Il est donc établi que la semicarbazide n'intervient pas dans le mécanisme de la réaction.

1. Étude cinétique de la réaction de déshydratation. — La réaction est suivie après dilution au 1/5 des solutions de (A) ou de (B), 5.10^{-3} M, dans une solution de chlorhydrate de semicarbazide 0,5 M, pH 3,0; les spectres ultraviolets et les polarogrammes des semicarbazones des produits initial et final sont différenciables alors que ceux fournis par les dérivés carbonylés eux-mêmes ne le sont pas.

Spectres ultraviolets des semicarbazones (pH 3,0) :

	Dérivé carbonylé.		
	$CH_2OH—CO\ CH_2OH$ (A).	$CH_2OH—CHOH—CHO$ (B).	$CH_3—CO—CHO$ (C).
λ_{max} (mμ)	228	225	283
ε_{max}	10 000	10 500	30 000

On suit $-d[A]/dt$ ou $-d[B]/dt$ en notant la diminution de la bande à 228 mμ et $d[C]/dt$ à partir de l'augmentation de ε 283 mμ. On trouve, pour le cétol, à 60°C :

$$V = k'.[A].$$

La comparaison des valeurs obtenues dans des milieux d'acidité variable montre que

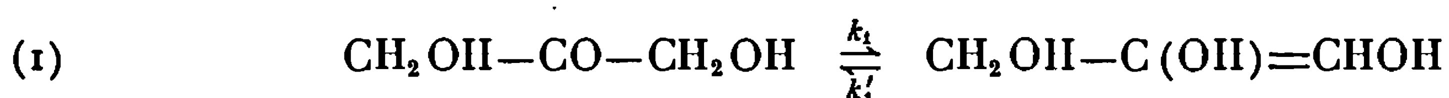
$$V = k.[A].[H^+] \quad \text{donc} \quad k' = k.[H^+].$$

Des résultats analogues sont obtenus avec l'aldol (B).

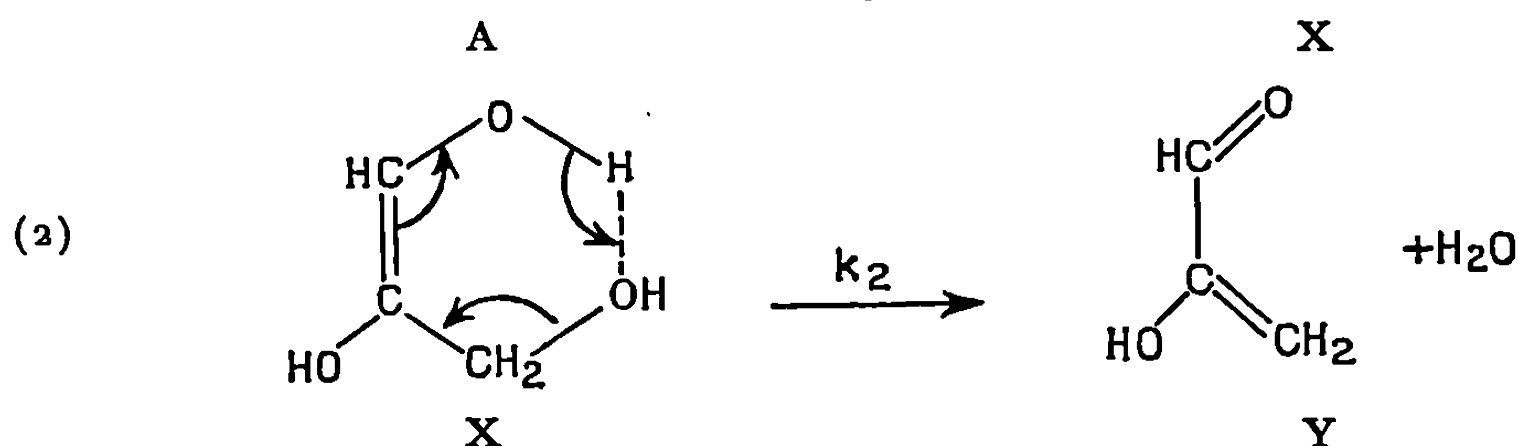
θ = 60° C.

	HCl.	N.	0,5 N.	0,1 N.
$CH_2OH—CO—CH_2OH$ (A)	$10^3 k'$ mn^{-1}	2,35	1,15	0,23
	$10^3 k$ mn^{-1}	2,35	2,30	2,30
$CH_2OH—CHOH—CHO$ (B)	$10^3 k'$ mn^{-1}	0,8	0,4	0,075
	$10^3 k$ mn^{-1}	0,8	0,8	0,75

La catalyse acide semble indiquer que l'étape déterminante est l'ènediolisation. Avec (A), on aurait


(1) $CH_2OH—CO—CH_2OH \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_2OH—C(OH)=CHOH$

A X




(3) $CH_2=C(OH)—CHO \xrightarrow{k_3} CH_3—CO—CHO.$

Si le transfert électronique (2) et la cétonisation (3) sont rapides, la vitesse V peut être définie par

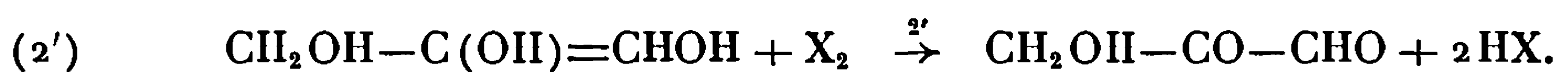
$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k_2.[X] = \frac{k_1.k_2}{k'_1 + k_2}[A],$$

en appliquant à X le principe de l'*état stationnaire*.

On voit que si k_2 est $\gg k'_1$, l'expression de la vitesse se ramène à

$$V = k_1.[A].$$

Si ces hypothèses sont vérifiées, on doit retrouver la même vitesse V pour la réaction d'oxydation des acyloïnes par les halogènes puisqu'elle admet la même étape lente (1); (2) est remplacé par (2') :


(2') $CH_2OH—C(OH)=CHOH + X_2 \xrightarrow{2'} CH_2OH—CO—CHO + 2HX.$

2. ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION. — On opère à 60°C, en milieu HCl dilué; à 50 ml de solution contenant 1 mole de (A) ou de (B), on ajoute 2 équiv d'iode et suit la réaction en effectuant des prélèvements successifs de 5 ml qu'on titre par $Na_2S_2O_3$ 0,1 N (v_t).

Au temps t_0, la consommation d'iode est nulle : $v_0 = 2$ ml; au temps t_∞, il existe plus d'iode libre : $v_\infty = 0$. On trouve que $\log(v_0/v_t)$ est une droite de pente $k/2,3$. La même valeur de k est trouvée par oxydation directe en portant en fonction du temps $\log(v_\infty - v_t)$, où $v_\infty = 20$ ml d'iode N/10 et v_t = consommation d'iode au temps t.

La réaction d'oxydation est donc d'ordre 1 par rapport à (A) ou (B); à 60°C, on obtient les valeurs de k suivantes :

HCl.		N.	N/2.	N/10.
$CH_2OH—CO—CH_2OH$	$10^3 k$ (mn^{-1})	2,40	1,25	0,23
$CH_2OH—CHOH—CHO$	»	0,85	0,40	–

L'identité de ces valeurs avec celles trouvées au paragraphe I montre que l'ènediolisation est bien l'étape déterminante commune aux réactions de déshydratation et d'oxydation.

D'autre part, la réaction d'oxydation est d'ordre 0 par rapport à l'halogène puisque, les mêmes valeurs de k sont obtenues lors des dosages en retour, qu'on parte de 2, 1 ou 0,5 équiv d'iode :

$$V = k.[A]^1.[\text{iode}]^0.$$

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) P. W. CLUTTERBUCK et H. S. RAPER, *Biochemical Journal*, 20, 1926, p. 66.

(2) Communication à la Société Chimique de France, 27 octobre 1967. (Groupe d'Étude des méthodes électrochimiques d'analyses.)

(3) V. PREY, E. WALDMANN, H. BERBALK et F. LUDWIG, *Monats. Chem.*, 84, 1953, p. 560.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris,* Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Caractérisation cristallographique des sulfates doubles de scandium.* Note (*) de MM. **René Perret** et **Bernard Rosso**, présentée par M. Georges Champetier.

Le sulfate de scandium forme avec les sulfates alcalins (M = K, NH_4, Rb et Cs) des sulfates doubles $MSc(SO_4)_2$, qui possèdent des diagrammes de diffraction X très proches de ceux des aluns anhydres vrais trigonaux. Toutefois, chaque sulfate double de scandium ne peut être considéré comme isotype des différents aluns anhydres correspondants, contenant le même cation alcalin.

Même à une température inférieure à 0°C, l'évaporation lente de solutions contenant sulfate de scandium et sulfate alcalin (M : K, NH_4, Rb ou Cs) dans le même rapport de composition molaire des deux sels, ne conduit pas à la formation de sulfates doubles de scandium hydratés, appartenant ou non à la série des aluns. Dans tous les cas, il se forme des sulfates doubles anhydres auxquels l'analyse chimique attribue la formule $MSc(SO_4)_2$, identique à celle des aluns anhydres [1]; la solubilité de ces sulfates doubles varie en sens inverse du poids atomique de l'élément alcalin; le sel de césium se montre le moins soluble.

Les sulfates doubles de scandium, microcristallins, sont caractérisés par leurs diagrammes de poudre, obtenus par diffractométrie X, à l'aide du rayonnement CuK_α. Chacun de ces diagrammes présente une allure globalement semblable à l'allure des diffractogrammes des aluns anhydres correspondants d'aluminium, de gallium, de fer (III) et de chrome (III), connus pour être trigonaux, de groupe spacial $P321\text{-}D_3^2$[[2], [3], [4]]. Les abaques de Bunn relatives au système hexagonal permettent de déterminer les indices *h*, *k*, *l* des différents plans réticulaires observés sur les diffractogrammes. On peut alors calculer les paramètres des mailles sénaires des composés étudiés contenant un seul groupement formulaire (Z = 1), les valeurs relatives aux aluns anhydres d'aluminium étant données à titre indicatif (tableau I).

TABLEAU I.

	$MSc(SO_4)_2$.			$MAl(SO_4)_2$ [1].		
	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.
K.......	$5{,}01_5$	$7{,}94_0$	$1{,}58_3$	$4{,}70_9$	$7{,}98_4$	$1{,}69_5$
NH_4.....	$5{,}02_0$	$8{,}27_5$	$1{,}64_8$	$4{,}71_0$	$8{,}27_0$	$1{,}75_3$
Rb......	$5{,}04_1$	$8{,}30_0$	$1{,}64_2$	$4{,}73_8$	$8{,}32_0$	$1{,}75_6$
Cs.......	$5{,}09_0$	$8{,}68_2$	$1{,}70_5$	$4{,}75_7$	$8{,}81_7$	$1{,}85_3$

Ces résultats suggèrent les remarques suivantes :

a. Le remplacement d'un cation alcalin par un autre cation alcalin se traduit par une variation de volume de la maille élémentaire du même ordre de grandeur que celle constatée pour les aluns anhydres d'un même métal trivalent ([4]); dans le tableau suivant, les incréments de volume sont comptés en Å[3].

TABLEAU II.

		Aluns anhydres ([4]).	
	$MSc(SO_4)_2$.	$MAl(SO_4)_2$.	Valeurs moyennes.
K—NH_4	7,0	6,0	6,1
K—Rb	9,6	8,4	8,1
K—Cs	21,7	19,5	20,1
NH_4—Rb	2,6	2,5	2,4
NH_4—Cs	14,8	13,5	14,2
Rb—Cs	12,2	11,0	12,1

b. Les différents aluns anhydres, contenant le même cation alcalin, possèdent des paramètres de leur maille hexagonale dont le rapport c/a conserve très sensiblement la même valeur dans tous les cas (tableau I). De plus, ils forment des séries isotypes dépendant essentiellement du cation monovalent. Chaque sulfate double de scandium se caractérise par une valeur du rapport c/a toujours trop nettement inférieure à celle caractérisant la série correspondante des aluns anhydres pour qu'il puisse faire partie de la série isotype correspondant au même cation alcalin.

c. Une différence semblable se retrouve dans le cas des sulfates trivalents anhydres. Les différents sulfates trivalents susceptibles de former des aluns avec les sulfates alcalins, paraissent être tous isotypes : sulfates de fer III, de chrome III, de gallium ([5]), d'aluminium ([6]), de vanadium III ($a_0 = 8{,}79_5$ Å, $\alpha = 55^\circ 53'$); ils appartiennent au système rhomboédrique, de groupe spacial $C_{3i}^2 — R_{\bar{3}}$ et possèdent tous le même angle $\alpha = 55^\circ 50' \pm 10'$, valeur conduisant au rapport $c/a = 2{,}69$ des paramètres de la maille sénaire. Cette série isotype comprend aussi les séléniates d'aluminium, de gallium et de fer III ([7]).

Le sulfate de scandium, également rhomboédrique, de même groupe spacial semble-t-il, admet comme paramètres de maille élémentaire $a_0 = 9{,}04$ Å et $\alpha = 57^\circ 20'$; il ne saurait donc appartenir à la série isotype des sulfates trivalents précédents.

En conclusion, nous voyons que la modification de la maille rhomboédrique du sulfate de scandium, par rapport aux autres sulfates trivalents envisagés, est suffisamment peu importante pour que les sulfates doubles de scandium restent proches des aluns anhydres. Il existe cependant une différence de comportement et l'impossibilité d'obtenir des sulfates doubles

hydratés correspondant aux aluns est probablement liée aux dimensions de l'ion Sc^{3+} qui possède un rayon ionique (0,83 Å) supérieur aux rayons ioniques de Al^{3+}(0,57 Å), Ga^{3+}(0,62 Å), Cr^{3+}(0,63 Å), Fe^{3+}(0,64 Å) et V^{3+} (0,66 Å).

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) P. B. Sarkar, *Ann. Chim.*, 10, 1927, p. 207.
(2) L. Vegard et M. Maurstad, *Z. Kristallogr.*, 69, 1928, p. 619.
(3) K. Kohler, W. Franke et G. Henning, *Z. anorg. allgem Chem.*, 340, 1965, p. 68.
(4) W. Franke et G. Henning, *Acta Crystallogr.*, 19, 1965, p. 870.
(5) P. A. Kokkoros, *Minerai Petrog. Mitt.*, 10, 1965, p. 45.
(6) A. Roux et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1466.
(7) R. Perret et B. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, *boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du composé* CuBr, CH_3CN. Note (*) de MM. **Maurice J. Bernard** et **Michel Massaux**, présentée par M. Jean Wyart.

On met en évidence un corps cristallisé de formule CuBr, CH_3CN. On donne la densité, le système cristallin, les paramètres du composé étudié.

1. Préparation des cristaux. — Pour obtenir les cristaux du composé CuBr, CH_3CN, nous avons employé la même méthode que celle ayant servi à préparer les cristaux de CuCl, CH_3CN (1).

Rappelons qu'on fait dissoudre du bromure cuivreux dans de l'acétonitrile. Les produits utilisés sont naturellement les plus purs possibles. On évapore le solvant, en faisant passer un courant d'azote pur (N 48) sur la solution. Il faut conserver cette solution à l'abri de l'oxygène, qui provoque rapidement la transformation du bromure cuivreux en bromure cuivrique, ce qui donne à la solution une coloration vert foncé.

L'évaporation lente de la solution conduit à l'obtention de cristaux qui se présentent le plus souvent sous forme de tablettes grises, d'éclat métallique, de section rectangulaire. Comme pour CuCl, CH_3CN, les cristaux doivent être conservés en présence de traces d'acétonitrile. Sinon, ils se transforment, avec le temps, par perte d'acétonitrile, en redonnant le bromure cuivreux.

2. Composition. — L'analyse chimique nous a conduits à la formule CuBr, CH_3CN. Nous avons dosé les éléments minéraux, Cu et Br, par le cupferron et le nitrate d'argent. Les éléments organiques C, H, N ont été dosés par le Service Central de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique. Les valeurs théoriques et expérimentales sont en bon accord.

Nous avons également suivi la décomposition du produit à la thermobalance, sous courant d'azote. La perte de poids observée correspond au départ d'une mole d'acétonitrile par mole de composé. L'étude aux rayons X du résidu obtenu après chauffage confirme qu'on est en présence du bromure cuivreux, cubique, de paramètre $a = 5{,}69$ Å.

3. Étude radiocristallographique. — Les paramètres du nouveau composé ont été déterminés par les méthodes du cristal oscillant, de Weissenberg et des poudres.

Les diagrammes de diffraction de poudre ont été établis sur diffractomètre « C. G. R. » (λ : Cu K_α) et dépouillés par la méthode de Lipson (2).

Les clichés de cristal oscillant (λ : Cu K_α) ont été réalisés autour de deux axes situés dans le plan des tablettes.

Enfin, les clichés de Weissenberg ont été établis, par rotation autour de l'axe $\vec{a}$, pour la strate équatoriale et les strates 1 et 2.

Ces diverses mesures conduisent aux résultats suivants : le cristal de CuBr, CH_3CN est un cristal orthorhombique, dont les paramètres sont :

$$a = 4,09 \pm 0,01\ \text{Å}, \quad b = 8,73 \pm 0,02\ \text{Å} \quad c = 13,29 \pm 0,02\ \text{Å}.$$

Les premières études, que nous poursuivons actuellement, semblent montrer que les extinctions sont compatibles avec les groupes spatiaux P*mnb*(D_{2h}^{16}) et P2_1*nb*(C_{2v}^{9}).

La densité des cristaux a été mesurée au pycnomètre (liquide utilisé : trichloro-1.2.3 propane). On a obtenu

$$d_{\text{exp}} = 2,57 \pm 0,02.$$

Cette valeur correspond à la présence de 4 molécules de CuBr, CH_3CN par maille. Inversement, la densité calculée est

$$d_x = 2,58 \pm 0,02.$$

Nous poursuivons actuellement l'étude de la structure de CuBr, CH_3CN.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) M. J. BERNARD et M. MASSAUX, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1936.
(2) LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Influence des défauts accepteurs sur les réactions d'insertion du brome et du sodium dans le graphite.* Note (*) de Mme **Marie-Claire Robert-Picard**, MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Méring**, présentée par M. Jean Wyart.

Les réactions de formation des composés d'insertion avec le brome sont inhibées lorsqu'un graphite présente des défauts accepteurs d'électrons. Par contre, le graphite, qui normalement ne réagit pas avec le sodium, forme un composé d'insertion avec ce métal en présence des défauts accepteurs. Le brome et le sodium sont donc des indicateurs d'abaissement du niveau de Fermi des carbones.

Le graphite joue le rôle, soit de donneur, soit d'accepteur d'électrons vis-à-vis des corps avec lesquels il réagit pour former des composés lamellaires. On sait depuis très longtemps que le graphite se combine de cette manière avec les métaux alcalins dont le numéro atomique est égal ou supérieur à celui du potassium. De même, le graphite forme des composés

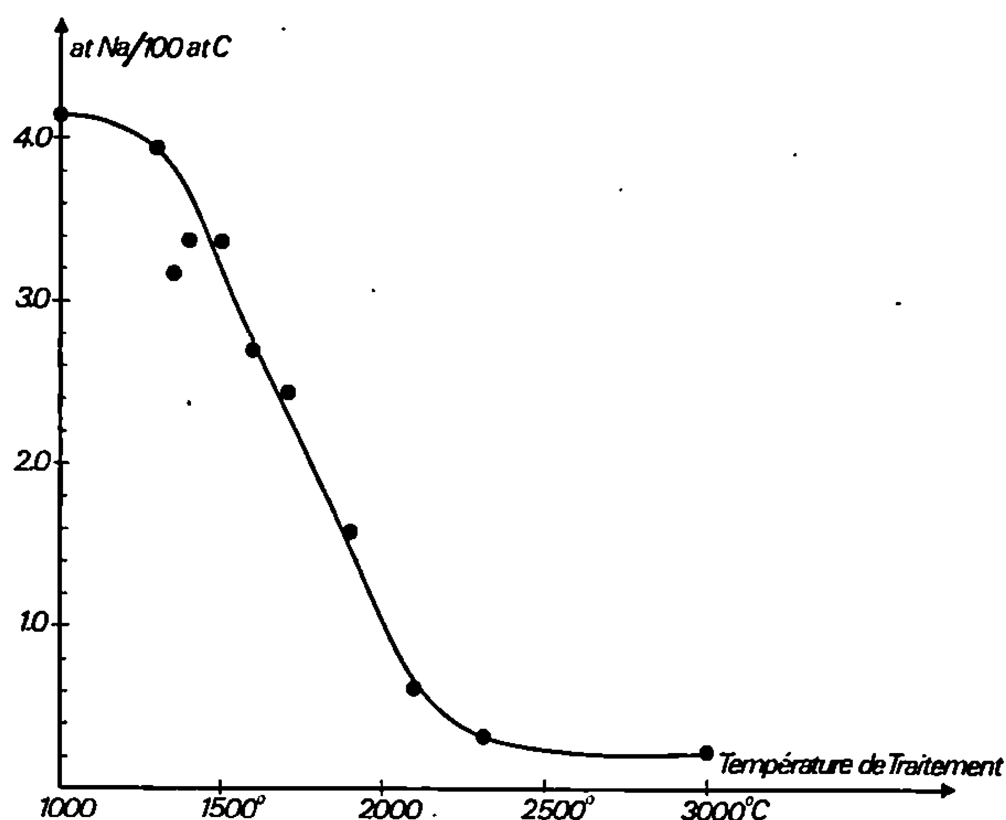


Fig. 1.

d'insertion avec les halogènes dont le numéro atomique est égal ou inférieur à celui du brome. Cette dualité exclut toute tentative d'interprétation basée sur des considérations d'encombrement stérique. Par contre, il est logique d'interpréter ces résultats par la forte affinité électronique des halogènes les plus légers et par le faible potentiel d'ionisation des alcalins les plus lourds. Cette notion est vérifiée par le fait que tous les essais de réaction lamellaire entre le graphite et la vapeur de sodium pur ont toujours échoué (il en est de même pour le lithium).

La pénétration des halogènes légers ou des alcalins lourds dépend de la structure électronique du graphite. On peut admettre que les composés

des deux types se forment lorsque l'affinité électronique des accepteurs et le potentiel d'ionisation des donneurs ne sont pas trop éloignés du potentiel d'extraction des électrons du graphite. Ces différences sont trop grandes dans le cas du sodium et de l'iode, ce qui explique qu'ils ne réagissent pas.

Lorsque le niveau de Fermi du graphite est abaissé par substitution de bore aux atomes de carbone du réseau, l'insertion de brome est inhibée ([1]). De même, le brome ne s'insère pas dans les carbones non graphités, ce qui indique que dans ces carbones le niveau de Fermi est également abaissé ([2]). Nous avons complété ces observations en constatant l'inhibition de la réaction d'insertion du brome dans les graphites irradiés à des températures

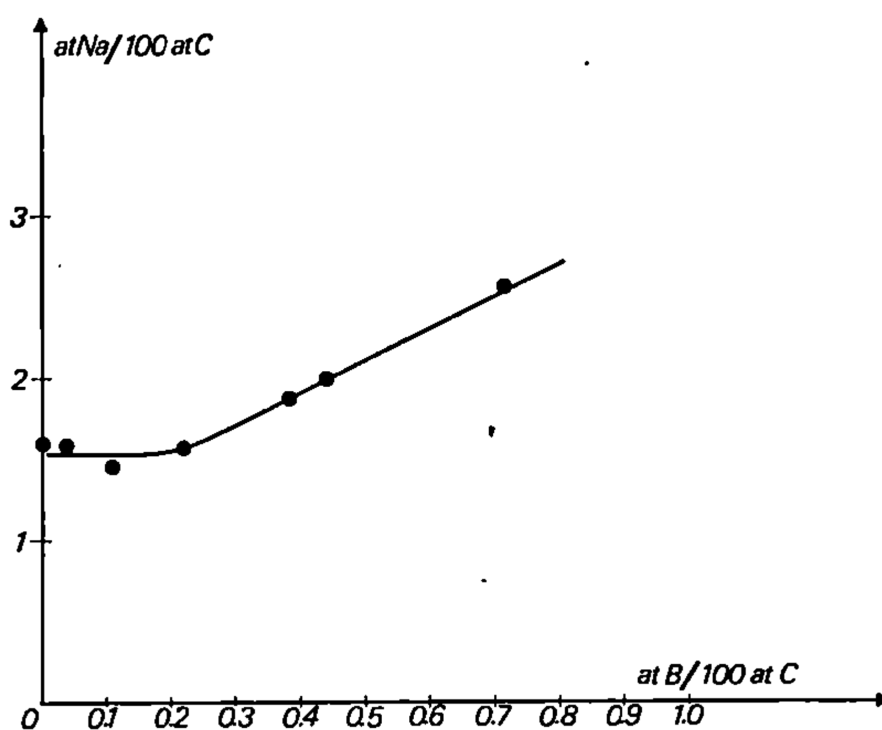


Fig. 2.

de l'ordre de 100°C par des doses de neutrons de l'ordre de 10^{20} neutrons/cm^2. Ces dommages créent donc des défauts accepteurs abaissant le niveau de Fermi.

On peut estimer que dans les trois cas où cet abaissement est produit, l'*insertion de sodium devient possible.*

1. Cette hypothèse se trouve confirmée par les expériences de Métrot et Hérold ([3]) qui ont constaté l'insertion du sodium dans les carbones partiellement graphités.

Nous avons repris ces expériences en maintenant le carbone à 380°C dans une vapeur de sodium telle que la pression relative soit très proche de l'unité et nous avons constaté par analyse des diagrammes de rayons X que le sodium pénètre entre les couches carbonées de tous les carbones graphitables traités au-dessous de 2 300°. La figure 1 montre la variation du taux de sodium fixé par un coke de brai en fonction de la température à laquelle il a été préalablement traité.

Cette courbe reproduit la variation du taux de feuillets carbonés de forme structurale F_1 (4). Rappelons que cette forme structurale se distingue par l'absence d'affinité pour le brome (5). Ces feuillets sont donc les seuls responsables de la fixation du sodium.

2. Lorsqu'un graphite est dopé au bore, on constate également la fixation de sodium, qui croît en fonction du taux de bore, lorsque celui-ci dépasse 0,1 % atomique. La figure 2 représente cette variation où l'on voit qu'on atteint des valeurs de l'ordre de 2,5 atomes de sodium pour 100 de carbone dans un graphite boré à 0,72 %.

Remarque. — Ces échantillons borés ont tous été préparés à la même température (2100°). Dans ces conditions les échantillons les plus pauvres en bore sont peu graphités et les plus riches sont fortement graphités. La figure 2 reproduit donc une superposition de deux effets : dans la partie gauche de la courbe on assiste au phénomène décrit au paragraphe 1. Dans la partie de droite, l'insertion du sodium est due à la présence des atomes de bore.

3. Dans les graphites endommagés par les neutrons et n'acceptant plus le brome, le sodium est inséré et donne lieu à des diagrammes de rayons X du même type que ceux observés sur les composés obtenus dans les deux premiers cas. Notons que dans ce cas l'effet est fortement affaibli par une guérison partielle des dommages d'irradiation due à la température excessive du milieu réactionnel.

En conclusion, le sodium et le brome apparaissent donc comme des indicateurs complémentaires du déplacement du niveau de Fermi d'un graphite comportant des défauts accepteurs.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) R. Grémion, F. Tombrel, J. Maire et J. Méring, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1402.

(2) J. Maire et J. Méring, *Proc. Third Carbon Conf.*, Buffalo, Pergamon Press, 1957, p. 337.

(3) A. Métrot et A. Hérold, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 883.

(4) M. Oberlin et J. Méring, *Carbon*, 1, 1964, p. 471.

(5) *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965, p. 162.

(*Équipe de Recherche n° 3, C.N.R.S., E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Borates* $Me^{IV}Me^{II}(BO_3)_2$ *de structure dolomite*. Note (*) de M. **Jean Vicat** et Mme **Suzanne Aléonard**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude systématique des borates $Me^{IV}Me^{II}(BO_3)_2$ avec Me^{IV} = Sn et Ti et Me^{II} = Mg, Co, Ni, Mn, Cd, Ca, Sr et Ba, a mis en évidence l'existence des huit borates $SnMe^{II}(BO_3)_2$ et d'un seul borate $TiMe^{II}(BO_3)_2$ avec Me^{II} = Ba. Les caractéristiques de la structure ont été précisées avec Me^{IV} = Sn : lorsqu'on augmente le rayon ionique de Me^{2+}, les plans d'oxygène s'écartent autour de Me^{II} et les triangles $(BO_3)^{3-}$ subissent une légère rotation. L'étude des deux séries de composés $TiBa_{1-x}Sr_x(BO_3)_2$ et $Sn_{1-x}Ti_xSr(BO_3)_2$ a permis de délimiter le domaine de stabilité des composés $Me^{IV}Me^{II}(BO_3)_2$ de structure dolomite.

Nous avons déjà signalé [1] l'existence de huit borates, isostructuraux de la dolomite, de formule $SnMe^{II}(BO_3)_2$, le rayon ionique de Me^{2+} pouvant varier de 0,66 à 1,34 Å (Me^{II} = Mg, Co, Ni, Mn, Cd, Ca, Sr et Ba). Tous ces composés cristallisent dans le système rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}$, avec la répartition atomique suivante dans la maille triple hexagonale :

3 Me en 3 (*a*) : 0, 0, 0;
3 Sn en 3 (*b*) : 0, 0, 1/2;
6 B en 6 (*c*) : $\pm(0, 0, z)$ avec $z \neq 1/4$;
18 O en 18 (*f*) : $\pm(x, y, z)$ avec $x \neq 1/4$, $y \neq 0$, $z \neq 1/4$.

L'affinement des structures de $SnMg(BO_3)_2$ et $SnSr(BO_3)_2$, réalisé sur calculatrice « CAE-510 », nous a permis :

— de préciser la position des atomes de bore et d'oxygène dans ces deux composés (tableau I);

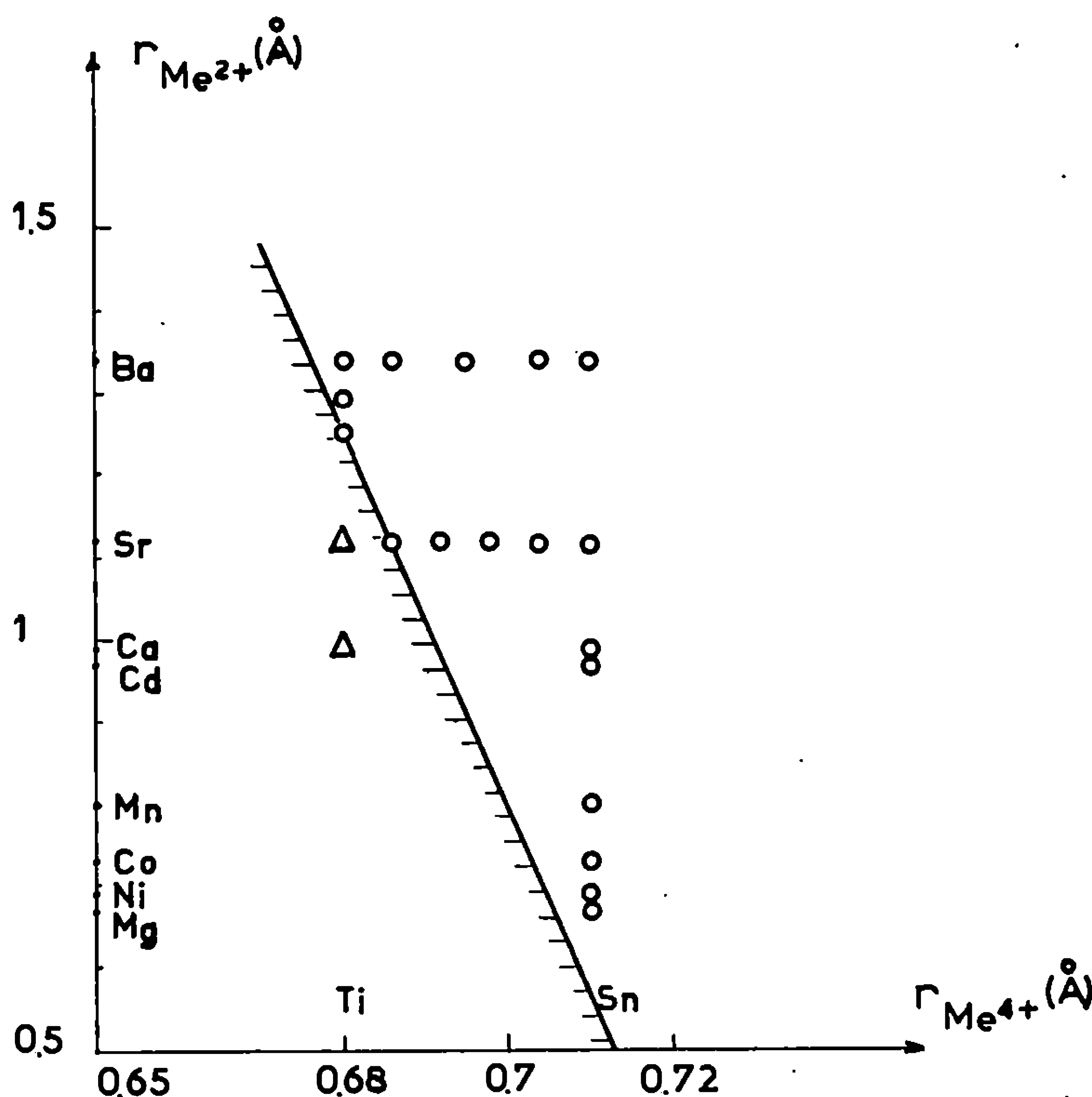
TABLEAU I.

	$SnMg(BO_3)_2$.			$SnSr(BO_3)_2$.		
Atomes.	*x*.	*y*.	*z*.	*x*.	*y*.	*z*.
B...	0	0	0,270 (σ = 0,007)	0	0	0,262 (σ = 0,014)
O...	0,279 (σ = 0,008)	0,012 (σ = 0,008)	0,245 (σ = 0,003)	0,214 (σ = 0,008)	—0,081 (σ = 0,007)	0,246 (σ = 0,002)

— d'évaluer les distances interatomiques, l'écartement des plans d'oxygène autour de Sn et Me^{II} et la rotation des triangles $(BO_3)^{3-}$ par rapport à la position idéale (tableau II).

Dans le tableau III sont comparés les pF_0^2 et pF_c^2 après affinement.

Comme l'indique Goldschmidt [2], le paramètre *c* de la maille hexagonale, lié directement à l'écartement des plans d'oxygène, dépend de la grosseur de l'ion Me^{2+}. Il nous semble pouvoir ajouter que lorsqu'augmente le rayon de l'ion Me^{2+}, les triangles $(BO_3)^{3-}$ subiraient une légère rotation.



Domaine de stabilité des borates $Me^{4+}Me^{2+}(BO_3)_2$.
O borates obtenus; Δ borates non obtenus.

Nous avons alors essayé de remplacer l'étain par du titane, de rayon ionique peu différent ($r_{Sn^{4+}} - r_{Ti^{4+}} = 0{,}71 - 0{,}68 = 0{,}03$ Å). Après calcination d'un mélange de sesquioxyde de bore, d'oxyde de titane et des

TABLEAU II.

	Atomes concernés.	$SnMg(BO_3)_2$.	$SnSr(BO_3)_2$.
Triangles $(BO_3)^{3-}$.	B—O	1,34	1,33
	O—O	2,23	2,26
Octaèdre entourant Sn^{4+}.	Sn—O	2,12	2,10
	O_1—O_2	3,06	2,81
	O_1—O_4	2,93	3,12
	$\widehat{O_1\text{—}Sn\text{—}O_4}$	92°4	96°1
Octaèdre entourant Me^{2+}.	Me—O	2,15	2,60
	O_1—O_2	2,93	3,72
	O_1—O_4	3,08	3,62
	$\widehat{O_1\text{—}Me\text{—}O_4}$	87°9	88°28
Distance des plans O^{2-}.	Autour de Sn...	2,33	2,67
	» Me...	2,64	2,91
Rotation de $(BO_3)^{3-}$ par rapport à la position idéale		2°	15°

A O_1, O_2, O_3 dans un même plan perpendiculaire à *c*, correspondent par rotation de 60° autour de *c*, O_4, O_5 et O_6 dans le plan parallèle voisin.

TABLEAU III.

SnMg$(BO_3)_2$

$$\left(R = \frac{\sum |pF^2_{obs} - pF^2_{calc}|}{\sum pF^2_{obs}} = 13,5\ \%\right).$$

h	k	l.	d_{obs}.	pF^2_{obs}.	pF^2_{calc}.
0	0	3*	4,97	24	26
1	0	1*	3,92	45	57
0	1	2	3,57	69	66
1	0	4	2,75	184	185
0	0	6	2,49	0	1
0	1	5*	2,41	45	60
1	1	0	2,35	58	60
1	1	3	2,13	127	143
1	1	3			
0	2	1*	2,02	35	61
2	0	2	1,96	103	113
1	0	7*	1,88	44	45
0	2	4	1,79	74	61
1	1	6	1,707		
1	1	$\bar{6}$	—		
0	1	8	1,694	367	376
2	0	5*	1,682		
0	0	9*	1,655		
2	1	1	1,531	66	91
2	$\bar{3}$	$\bar{1}$			
1	2	2	1,509	136	134
1	$\bar{3}$	$\bar{2}$			
0	2	7*	1,474	34	23
2	1	4	1,424		
2	$\bar{3}$	$\bar{4}$	—	188	142
1	0	10	1,400		
2	0	8	1,375		
1	2	5	—		
1	$\bar{3}$	$\bar{5}$	—		
3	0	0	—	342	363
1	1	9	—		
1	1	$\bar{9}$	1,357		

SnSr$(BO_3)_2$
(R = 8,5 %).

h	k	l.	d_{obs}.	pF^2_{obs}.	pF^2_{calc}.
0	0	3*	5,59	1,5	0,3
1	0	1*	4,15	1,5	1,9
0	1	2	3,80	18	18,2
1	0	4	2,99	44	40,6
0	0	6	2,79	3,2	1,3
0	1	5*	2,64	1,1	1,1
1	1	0	2,47	17,8	18,9
1	1	3	2,26	5,2	4,1
1	1	$\bar{3}$			
0	2	1*			
1	0	7*	2,08	27,8	30,0
2	0	2			
0	1	8	1,879	32,5	28
1	1	6			
1	1	$\bar{6}$	1,849	49,2	50,2
0	0	9*			
2	0	5*	1,802	5,1	4,6
2	1	1	—		
2	$\bar{3}$	$\bar{1}$	—		
2	0	7*	—	39,1	43
1	2	2	1,586		
2	$\bar{3}$	$\bar{2}$	—		
1	0	10	1,560	15,9	12,2
2	1	4	—		
2	$\bar{3}$	$\bar{4}$	1,506		
2	0	8	1,495	55,2	53,4
1	1	9	—		
1	1	$\bar{9}$	—		

* Raies de surstructure.

oxydes MgO, CoO, CdO, CaO et SrO, nous n'avons obtenu qu'un mélange de TiO_2 et d'un borate du métal bivalent. Seul a pu être préparé le composé TiBa$(BO_3)_2$. Il possède la structure dolomite et forme une série continue de solutions solides avec SnBa$(BO_3)_2$. Mais, comme le montre le tableau IV, le remplacement de Sn par Ti, diminue fortement le paramètre de maille *c*.

Nous avons alors essayé de délimiter le domaine de stabilité des composés $Me^{IV}Me^{II}(BO_3)_2$ de structure dolomite.

TABLEAU IV.

Formule.	Maille hexagonale a (Å).	c (Å).	Maille rhomboédrique a_R (Å).	α (Å).	Volume moléculaire (Å³).	D_x.
$SnBa(BO_3)_2$...	$5,02_5 \pm 2$	$17,50_5 \pm 5$	$6,51_6 \pm 2$	45°36	127,6	4,83
$TiBa(BO_3)_2$...	$5,02_8 \pm 5$	$16,4_1 \pm 1$	$6,19_4 \pm 2$	47°90	119,8	4,20

Étant donné que $SnSr(BO_3)_2$ possède cette structure alors qu'il n'est pas possible de préparer $TiSr(BO_3)_2$, nous avons :

— d'une part, substitué du strontium au baryum dans $TiBa(BO_3)_2$;

— d'autre part, substitué du titane à l'étain dans $SnSr(BO_3)_2$, donc étudié les deux séries de composés $TiBa_{1-x}Sr_x(BO_3)_2$ et $Sn_{1-x}Ti_xSr(BO_3)_2$.

En ce qui concerne les premiers composés, la structure ne se conserve que jusqu'à $x = 0,4$ alors qu'avec les seconds, elle subsiste jusqu'à $x = 0,8$.

Sur un graphique portant en ordonnées les rayons ioniques $r_{Me^{2+}}$ et en abscisses les rayons ioniques $r_{Me^{4+}}$, nous avons alors indiqué par un cercle les borates obtenus et par un triangle ceux qui ne se forment pas. Nous délimitons ainsi une zone en dehors de laquelle aucun borate $Me^{IV}Me^{II}(BO_3)_2$ de structure dolomite ne pourra être obtenu (*figure*).

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) S. ALÉONARD et J. VICAT, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, 1966, p. 271-272.

(2) V. M. GOLDSCHMIDT et H. HAUPTMANN, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Physik* K 1, 1932, p. 53-72.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, chemin des Martyrs*, B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Hydrolyse du diéthylphosphite et conséquence en chromatographie.* Note (*) de MM. Alain Francina, Alain Lamotte et Jean-Claude Merlin, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats observés au cours de la séparation des phosphites éthyliques, par chromatographie sur couches minces avec des solvants contenant de l'eau, ont conduit les auteurs à étudier l'hydrolyse du diéthylphosphite.

Cette hydrolyse a été suivie par les méthodes chromatographique et potentiométrique et les résultats contrôlés par résonance magnétique nucléaire.

L'hydrolyse du diéthylphosphite est très rapide en milieu alcalin mais plus lente en milieu acide. Cet ester en solution aqueuse se transforme en monoéthylphosphite puis en acide phosphoreux.

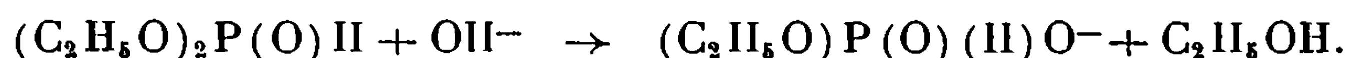
Partie expérimentale. — Nous avons mis en évidence cette évolution qualitativement par chromatographie. L'étude quantitative, menée conjointement, nous a permis de chiffrer cette évolution en dosant par la soude les composés formés.

Étude qualitative. Chromatographie. — Nous avons utilisé la chromatographie sur couches minces de gel de silice ([1]). Trois solvants ont été utilisés : (I) alcool butylique tertiaire-acétone ammoniaque-eau (50-40-10-10); (II) alcool butylique tertiaire-acétone-acétonitrile (50-40-10); (III) chloroforme-acétone (95-5). Le premier solvant entraîne une hydrolyse pendant le développement; le deuxième solvant, tout en ayant un caractère basique, n'offre pas cet inconvénient, tandis que le troisième solvant, neutre, offre plus de garanties mais ne permet pas une aussi bonne séparation que les précédentes.

La chromatographie nous a permis d'identifier les produits d'hydrolyse et de constater que la vitesse dépendait beaucoup de la concentration du diéthylphosphite dans la solution. Le diéthylphosphite, en solution alcaline, donne rapidement du monoéthylphosphite et en solution acide du monoéthylphosphite et de l'acide phosphoreux.

Étude quantitative. Dosages potentiométriques. — L'évolution d'une solution aqueuse de diéthylphosphite se fait en trois étapes :

1° *Hydrolyse du diéthylphosphite en monoéthylphosphite.* — Un premier saut de pH correspondant à la neutralisation du monoester est observé entre les pH 2 et 6. Si l'on continue à ajouter de la soude, le pH d'équilibre est atteint beaucoup plus lentement par suite de la réaction entre la soude et le diéthylphosphite non hydrolysé :



$$(C_2H_5O)_2P(O)H + OH^- \rightarrow (C_2H_5O)P(O)(H)O^- + C_2H_5OH.$$

On obtient un palier entre les pH 6 et 7 puis un second saut de pH indiquant la fin de la réaction entre les pH 8 et 11. Le point d'équivalence relatif à ce second saut est fixe tant qu'il reste du diéthylphosphite dans

la solution et tant qu'il n'y a pas formation d'acide phosphoreux. Un dosage en retour par l'acide perchlorique confirme ce résultat.

2° *Fin de l'hydrolyse du diéthylphosphite et début de l'hydrolyse du monoéthylphosphite.* — Le monoester commence à s'hydrolyser avant que le diester soit totalement transformé. En effet, dès que la solution atteint un pH suffisamment faible en raison de la présence du monoéthylphosphite en quantité conséquente, celui-ci commence à s'hydrolyser. Cela se traduit, lors du dosage, par un déplacement du second saut de pH correspondant

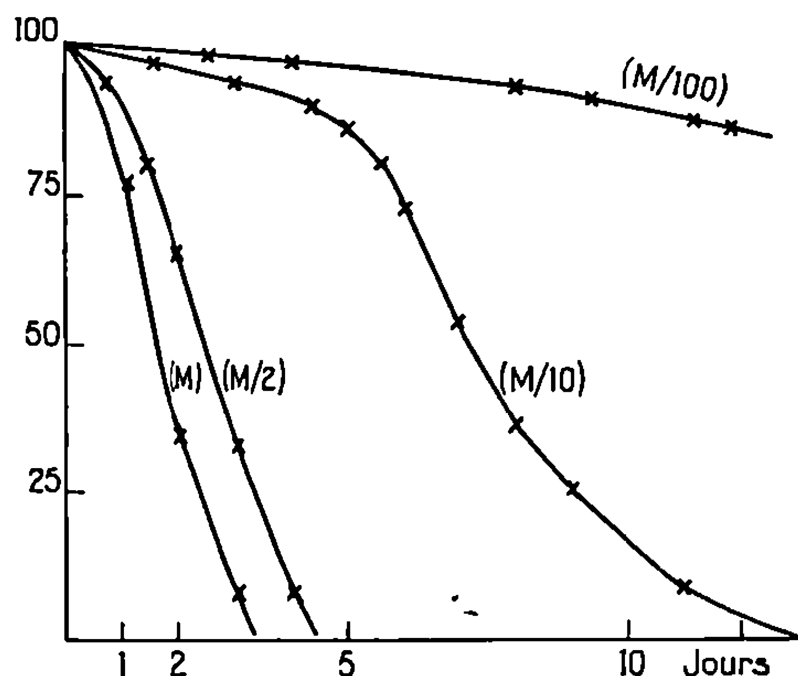


Fig. 1.

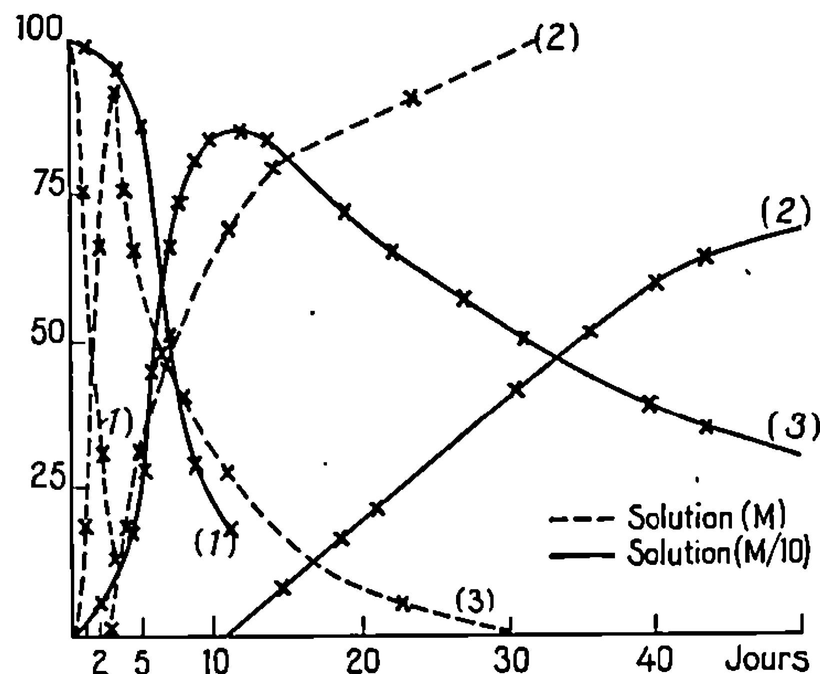


Fig. 2.

Fig. 1. — Hydrolyse du diéthylphosphite à différentes concentrations.

Fig. 2. — Hydrolyse du diéthylphosphite :

Courbes (1) : hydrolyse du diéthylphosphite;

» (2) : formation d'acide phosphoreux.

» (3) : formation et hydrolyse du monoéthylphosphite;

à la neutralisation de la seconde acidité de l'acide phosphoreux formé. La quantité de soude nécessaire pour atteindre le premier point équivalent augmente et celui-ci restera fixe dès que tout le diéthylphosphite aura disparu.

3° *Hydrolyse du monoéthylphosphite en acide phosphoreux.* — Cette hydrolyse est suivie par le déplacement du second saut de pH. La transformation totale du monoester en acide est très lente et nous ne pouvons l'observer expérimentalement que pour des solutions assez concentrées. Le dosage en retour par l'acide perchlorique se traduit par l'apparition d'un second saut de pH dès que de l'acide phophoreux se forme dans la solution.

Ces résultats ont été confirmés par la présence, sur les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton, des signaux correspondant aux composés présents.

Résultats. — Nous avons travaillé avec du diéthylphosphite préparé par action du trichlorure de phosphore sur l'alcool éthylique et fraîchement distillé. Nous avons étudié des solutions aqueuses de diéthyl-

phosphite (M, M/2, M/10 et M/100). Les résultats sont condensés sous forme de courbes ci-dessus.

Des essais effectués dans les mêmes conditions sur des solutions alcooliques ont montré que le diéthylphosphite, stable dans l'alcool absolu, s'hydrolyse dès que la solution contient des traces d'eau. La vitesse d'hydrolyse est proportionnelle à la quantité d'eau présente.

Cette sensibilité du diéthylphosphite à l'hydrolyse se traduit lors de la chromatographie avec un solvant aqueux par la révélation de deux taches sur le chromatogramme. La chromatographie sur couches minces avec un temps de développement plus court est ici beaucoup plus intéressante que la chromatographie sur papier où l'hydrolyse se révèle importante. Avec un solvant acide, il peut apparaître sur le chromatogramme une troisième tache correspondant à l'acide phosphoreux.

(*) Séance du 19 février 1968.

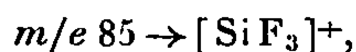
(1) A. Lamotte, M. Porthault et J.-C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 919.

(*Centre de Chimie analytique,*
Laboratoire de Chimie analytique I,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

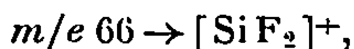
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation d'hexafluorodisiloxane par l'hydrolyse du tétrafluorosilane.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Georges Chaudron.

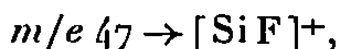
L'hydrolyse du tétrafluorosilane peut être interprétée selon un nouveau mécanisme qui fait intervenir la formation de $F_3Si—O—SiF_3$ au cours de la réaction. L'auteur explique ainsi la présence de ce dérivé comme impureté de SiF_4.

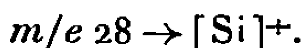
Au cours de recherches entreprises sur quelques composés fluorochlorés du carbone, l'examen par la spectrométrie de masse des phases gazeuses obtenues par réaction avec des composés siliciés, dans certaines conditions, à révélé la présence de l'hexafluorodisiloxane : $F_3Si—O—SiF_3$. Par cette méthode physique, celui-ci est principalement caractérisé par *m/e* 186 qui correspond à l'ion moléculaire et par *m/e* 167 qui représente l'ion de fragmentation résultant de la perte d'un atome de fluor : $[F_3Si—O—SiF_2]^+$. Ces masses sont accompagnées des ions de fragmentation suivants :


$m/e\ 85 \rightarrow [SiF_3]^+$,


$m/e\ 82 \rightarrow [O—SiF_2]^+$,


$m/e\ 66 \rightarrow [SiF_2]^+$,


$m/e\ 47 \rightarrow [SiF]^+$,

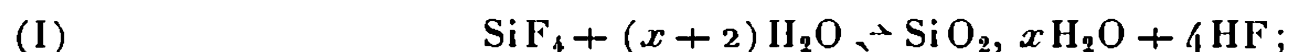

$m/e\ 28 \rightarrow [Si]^+$.

Les masses *m/e* 186 et *m/e* 167 sont respectivement suivies de *m/e* 187 et *m/e* 188 ainsi que de *m/e* 168 et *m/e* 169. Les rapports entre les trois ions successifs de chacun des deux groupes correspondent aux rapports isotopiques entre ^{28}Si, ^{29}Si et ^{30}Si pour des molécules renfermant deux atomes de silicium. On note, de plus, un rapport *m/e* 167 / *m/e* 186 égal à 3,30 ($\pm$ 0,10) qui le différencie nettement de celui qui caractérise l'hexafluorobenzène (0,164) (1) dont le pic de base M^+ 186 est suivie du pic isotopique *m/e* 187 correspondant à la présence de six atomes de ^{13}C par molécule.

Les conditions dans lesquelles l'hexafluorodisiloxane a été identifié faisaient supposer qu'il résultait de l'hydrolyse du tétrafluorosilane puisque celui-ci l'accompagne dans toute une série de réactions qui seront décrites ultérieurement. Rappelons que le tétrafluorosilane donne, en spectrométrie de masse, les ions de fragmentations *m/e* 85 (pic de base), *m/e* 66, *m/e* 47, *m/2e* 33, ainsi que *m/e* 104 (ion moléculaire). Ce dernier fait défaut dans le spectre de l'hexafluorodisiloxane, si bien que les variations de composition d'un mélange des deux composés fluorés peuvent être suivies

par la mesure du rapport *m/e* 167 / *m/e* 104. C'est sur cette base que nos observations sont rapportées.

On sait que l'hydrolyse du tétrafluorosilane est représentée classiquement par les réactions (I) et (II) :

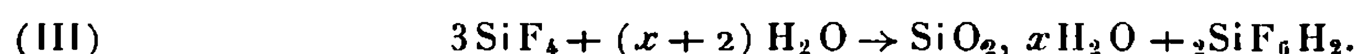


(I) $$SiF_4 + (x+2)H_2O \rightarrow SiO_2,\ xH_2O + 4HF;$$



(II) $$2SiF_4 + 4HF \rightarrow SiF_6H_2$$

dont la résultante est la suivante :



(III) $$3SiF_4 + (x+2)H_2O \rightarrow SiO_2,\ xH_2O + 2SiF_6H_2.$$

Ce mécanisme est lié dès la réaction (I) à un excès d'eau par rapport au composé fluoré.

Nous avons donc cherché à provoquer l'hydrolyse dans une condition inversée, de manière que le phénomène se développe en présence d'un excès de tétrafluorosilane qui avait été préparé selon la méthode décrite par A. Abroissière ([2]) en chauffant sous vide à 380-400° le fluosilicate de sodium anhydre. Le composé ainsi obtenu ne renferme plus que des traces d'hexafluorodisiloxane qui constitue l'impureté constante du tétrafluorosilane même si on le prépare par action de l'acide sulfurique sur un mélange à parties égales de fluorure de calcium et de silice pulvérisée ([3]). Le rapport *m/e* 167 / *m/e* 104 était alors de 0,28.

Une série d'expériences a été faite à partir d'un volume connu de SiF_4 — de l'ordre de 10 cm^3 par prise d'essai — et de sulfate de magnésium heptahydraté (quelques centigrammes) dans des éprouvettes maintenues sur la cuve à mercure. Ce cette façon, $MgSO_4$ joue le rôle d'un support inerte qui ne libère son eau de cristallisation que très lentement et l'hydrolyse se poursuit en présence constante d'un excès de tétrafluorosilane pendant 9 à 10 jours. La vitesse de cette réaction est de plus en plus lente, vraisemblablement parce que les couches externes des cristaux, qui sont les premières à se déshydrater, s'interposent entre la phase gazeuse et le sulfate heptahydraté. Des prélèvements de gaz (0,5 cm^3 environ) ont été faits après 24 h, 5 et 7 jours de contact. Leur examen en spectrométrie de masse a fait apparaître une variation croissante du rapport *m/e* 167/*m/e* 104 en fonction du temps. Par exemple, les valeurs successives de ce rapport ont été : 0,39, 0,48 et 0,82. Cela est en accord avec la formation intermédiaire d'hexafluorodisiloxane dont la vitesse d'hydrolyse serait inférieure à celle du tétrafluorosilane.

L'hydrolyse à partir de l'acide métaborique, déjà étudiée par R. Caillat ([3]), a aussi été suivie en fonction du temps. Dans ce cas, on observe encore une augmentation de la teneur en hexafluorodisiloxane qui est prouvée par *m/e* 164 / *m/e* 104 compris entre 0,50 et 0,53.

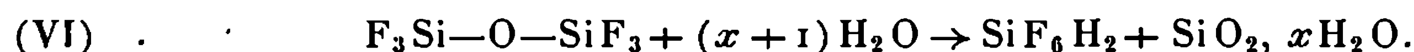
Dès lors, le mécanisme de l'hydrolyse du tétrafluorosilane peut être décomposé selon les réactions (IV), (V) et (VI) dont la résultante est identique à la réaction globale (III) généralement admise.



(IV) $$2\,SiF_4 + H_2O \rightarrow F_3Si{-}O{-}SiF_3 + 2\,HF;$$



(V) $$SiF_4 + 2\,HF \rightarrow SiF_6H_2;$$



(VI) $$F_3Si{-}O{-}SiF_3 + (x+1)\,H_2O \rightarrow SiF_6H_2 + SiO_2,\ xH_2O.$$

Ce mécanisme réactionnel, lorsque SiF_4 est en grand excès par rapport à H_2O, peut être bloqué aux stades (IV) et (V). Il rend compte de la présence de l'hexafluorodisiloxane comme impureté du tétrafluorosilane, quelle que soit la méthode employée pour la préparation de ce composé, en raison des traces d'eau qui demeurent adsorbées sur les parois des appareils utilisés.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) Spectre de référence BC-2 n° 22.

(2) A. Abroissière, *Contribution à l'étude de quelques fluosilicates alcalins* (*Thèse Doct. Univ., Pharmacie*, Jouve, Paris, 1937).

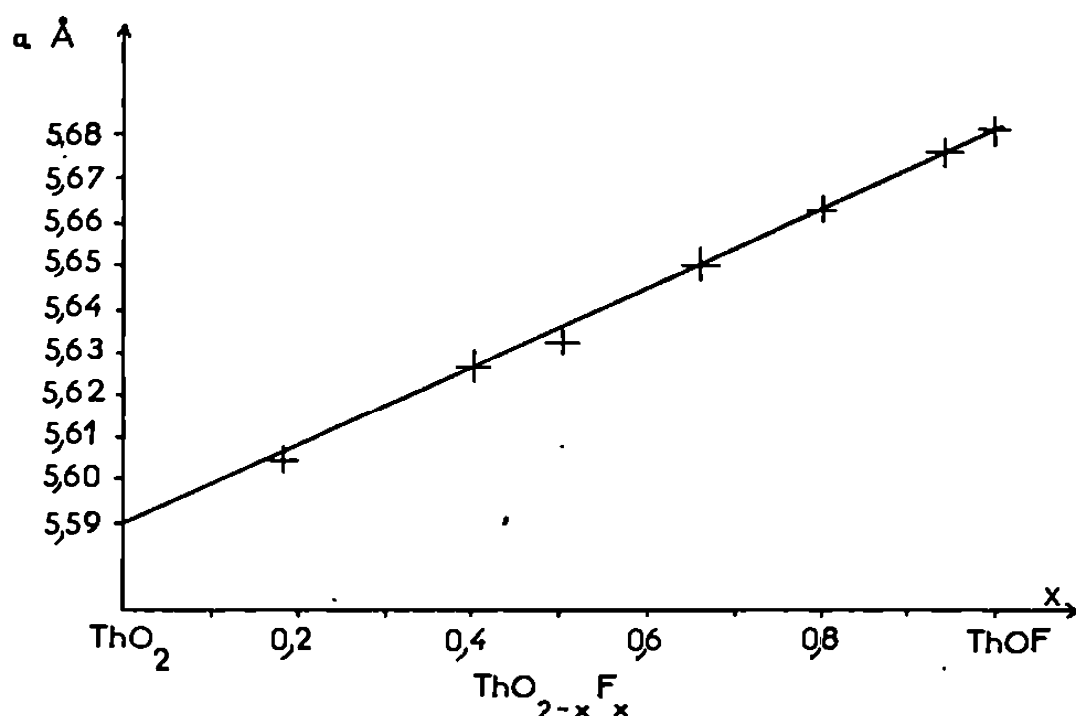
(3) R. Caillat, *Ann. Chim.*, (11), 20, 1945, p. 367-420.

(Laboratoire des Gaz du C.N.R.S., 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyfluorure de thorium III* ThOF. Note (*) de MM. **Jacques Lucas** et **Jean-Pierre Rannou**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyfluorure de thorium ThOF est préparé par réaction à 1200°C en tube scellé de nickel d'un mélange calculé $Th_{m\acute{e}tal}$ + 2 ThO_2 + ThF_4. ThOF cristallise dans le système cubique faces centrées type fluorine a = 5,68 Å. La répartition des oxygène et des fluor est désordonnée. La solution solide $ThO_{2-x}F_x$ est continue.

Les seuls composés du thorium de valence inférieure à IV sont, à notre connaissance, les combinaisons halogénées ThX_2 et ThX_3 (X = Cl, Br, I) [(1), (2)] et un certain nombre de combinaisons à caractère semi-métallique. Parmi les travaux récents qui ont abouti à la synthèse d'oxyfluorures MOF



où M = métal de transition, citons les travaux d'Hagenmuller et coll. qui ont isolé et étudié FeOF (3) et InOF (4) et ceux de Chamberland et coll. (5) qui ont préparé sous haute pression VOF et TiOF. Les seuls travaux relatifs au système thorium-oxygène-fluor sont, à notre connaissance, ceux de d'Eye (6) qui a mis en évidence, dans le système ThO_2-ThF_4, une solution solide désordonnée de composition limite $ThO_{1,6}F_{0,8}$.

ThOF est obtenu quantitativement après traitement à 1200°C pendant 4 jours d'un mélange calculé Th + ThF_4 + 2 ThO_2. Le mélange est chauffé en tube scellé de nickel. Le tube est fermé sous vide par martelage, puis scellé au chalumeau oxyacétylénique.

La thorine utilisée dite « réactive » provient de la calcination à 700°C soit du nitrate, soit de l'oxalate de thorium. Les broyages et manipulations du mélange s'effectuent en boîte à argon pour éviter les risques d'oxydation du thorium métal en poudre.

ThOF est récupéré après trempe à l'air ou à l'eau. L'oxyfluorure est gris blanc, la fin de réaction est détectée au compteur proportionnel par la disparition totale des raies fortes des constituants de départ.

ThOF n'est ni hygroscopique, ni oxydable à température ambiante et est donc facilement manipulable à l'air.

Le fluor est dosé par pyrohydrolyse à 1100°C. Le départ de HF s'effectue en deux étapes : la moitié vers 700°C, puis le reste vers 1000°C. HF est dosé par acidimétrie ou, avec plus de précision, par ionométrie à l'aide d'une électrode à ions F^-. Le degré d'oxydation est vérifié en attaquant ThOF par une solution H_2SO_4 concentrée 10 N contenant une quantité calculée de $KMnO_4$. L'excès de permanganate n'ayant pas servi à l'oxydation, $Th^{3+} \rightarrow Th^{4+}$ est dosé par une solution titrée de sel ferreux. A noter qu'une partie des ions Th^{4+} précipite à l'état de ThF_4.

Le thorium est dosé après pyrohydrolyse sous air à l'état de ThO_2. L'oxygène est dosé par différence. Nous donnons, dans le tableau suivant, la moyenne sur cinq dosages :

	Théorique.	Observé.
Th....................	86,89 %	86,85 %
O....................	5,99 »	6,05 »
F....................	7,12 »	7,10 »
Degré d'oxydation.....	3,00	3 ± 0,01

Après trempe à l'air, ThOF cristallise dans le système cubique faces centrées type fluorine avec un paramètre $a = 5{,}68$ Å. Les distances réticulaires sont données dans le tableau ci-dessous :

$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d.
TF.............	1 1 1	3,280
F.............	2 0 0	2,840
F.............	2 2 0	2,010
F.............	3 1 1	1,175
m.............	2 2 2	1,641
m.............	4 0 0	1,421
m.............	3 3 1	1,306
m.............	4 2 0	1,272

L'analyse du spectre au compteur ne permet pas de déceler de raies de surstructures ce qui est caractéristique d'une distribution parfaitement désordonnée des oxygène et des fluor comme celle observée dans AcOF ([7]) et certains oxyfluorures de terres rares [([8]), ([9])].

Les paramètres de la maille ThO_2, $a = 5{,}59$ Å et ThOF, $a = 5{,}68$ Å étant très voisins, nous étudions actuellement la solution solide $ThO_{2-x}F_x$ par chauffage à 1300°C de mélanges calculés $ThO_2 +$ ThOF. Il semble que celle-ci soit continue, la variation du paramètre étant linéaire de ThO_2 à ThOF (*figure*). Par traitement à 1300°C de la solution solide $ThO_{1,50}F_{0,50}$ suivi d'un refroidissement lent, nous avons pu isoler des monocristaux.

Étant donnée la distribution désordonnée des oxygène et des fluor et en prenant un rayon ionique moyen $rO^{--} = rF^{-} =$ 1,38 Å, nous calculons, en admettant une dilatation du cube élémentaire $Th(O, F)_8$ un rayon ionique $rTh^{3+} =$ 1,08 Å en bon accord avec celui prévu par Zachariasen [10].

ThOF est stable sous vide ou sous argon au moins jusqu'à 1400°C; sous oxygène l'oxydation commence vers 450°C avec départ continu de fluor. La transformation ThOF → ThO_2 est totale vers 1000°C. L'analyse thermogravimétrique de la réaction montre, qu'à aucun moment, nous n'observons de prise de poids. Nous n'avons donc pu mettre en évidence un domaine de phase non stœchiométrique $ThO_{1+x}F$ correspondant à l'insertion d'oxygène dans la maille de ThOF.

L'étude magnétique de ThOF qui semble antiferromagnétique et de la solution solide $ThO_{2-x}F_x$ fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) A. K. MOLODKIN et O. M. IVANOVA, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 11, n° 11, 1966, p. 1318.

(2) D. E. SCAIFE et A. W. WYLIE, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5450.

(3) P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4768.

(4) J. GRANNEC, J. PORTIER, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1967, p. 4281.

(5) B. L. CHAMBERLAND et A. W. SLEIGHT, *Solid State Communications*, 5, n° 9, 1967, p. 765.

(6) R. W. M. d'EYE, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 196.

(7) W. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 231.

(8) L. R. BATSANOVA et G. N. KUSTOVA. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9, n° 2, 1964, p. 181.

(9) N. V. PODBEREZSKA, L. R. BATSANOVA et L. S. EGOROVA, *Zhurnal Structurnoi Khimii*, 6, n° 6, 1965, p. 850.

(10) W. ZACHARIASEN, *The Actanides Elements*, édité par G. T. Seaborg et J. J. Katz, Mc Graw-Hill, 1954, p. 776.

(*Laboratoire de Chimie minérale D,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Description de deux nouvelles solutions solides :* $Ag_xSn_{1-x}Te$ *et* $Ag_xSn_{1-x}Se$. Note (*) de M. **Ouri Gorochov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude des diagrammes ternaires Ag-Sn-Te et Ag-Sn-Se, par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle. La seule phase ternaire présente dans le premier est une solution solide de type NaCl et de formule $Ag_xSn_{1-x}Te$, avec x compris entre 0 et 0,365. Dans le second système existent le composé Ag_8SnSe_6 et la solution solide $Ag_xSn_{1-x}Se$, de type NaCl, avec x compris entre 0,42 et 0,53.

Dans une Note récente [1], nous avons décrit huit composés de formule générale Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) et les diagrammes de phases des systèmes Ag_2X-MX_2 au voisinage de ces composés. Nous avons alors signalé que Ag_8SnTe_6 n'existe pas : quelles que soient la durée du chauffage et la température des recuits, à une telle composition correspond toujours un mélange de plusieurs phases. Nous avons été ainsi amené à étudier d'autres sections du système ternaire Ag_2Te-SnTe-Te et à définir les formules des phases observées.

Notre étude a été faite à l'aide des diagrammes de Debye et Scherrer et par analyse thermique différentielle, dans des conditions déjà précisées [[1], [2], [3]].

Un examen préalable du système Sn-Te nous a permis de confirmer la solution solide $Sn_{1-x}Te$ (avec $0 < x < 0,024$), déjà signalée par Chelimova et Abrikossov [4] et par Mazelsky et Lubell [5].

L'interprétation complète du diagramme ternaire Ag_2Te-SnTe-Te (comprenant la localisation des vallées et celle de l'eutectique ternaire) est difficile, car des surfusions importantes masquent les accidents thermiques au refroidissement. Nous ne tracerons donc que certaines sections verticales du diagramme ternaire dans le but de situer les phases en présence.

Dans ce système, on ne connaît jusqu'ici qu'un composé de formule hypothétique $AgSnTe_2$ de type NaCl et de paramètre *a* mal défini (compris entre 6,04 et 6,10 Å), signalé par Hahn et Schulze [6]. Nos premiers essais, réalisés par trempe de produits chauffés à 800°C, montrent des mélanges de plusieurs phases de type NaCl et de paramètres différents; et cela quelle que soit la composition. Nous avons pu homogénéiser ces produits par des recuits effectués à 420°C pendant deux semaines (épigénie des cristaux). Dans ces conditions, une variation continue du paramètre ne se manifeste que le long de la ligne SnTe-(Ag Te) et correspond à l'existence d'une solution solide qui s'étend de SnTe à $Ag_{0,365}Sn_{0,635}Te$ (*fig.* 1 *a*). On remarque que cette phase n'atteint pas la composition donnée par Hahn et Schulze.

Il est possible d'interpréter la variation du paramètre en introduisant la notion habituelle de rayon ionique (sans donner une signification particulière à ce terme). Des mesures de susceptibilité magnétique réalisées pour des compositions de la solution solide riches en argent montrent un diamagnétisme constant entre 20 et — 180°C; l'argent est donc à l'état monovalent (Ag^+). La neutralité des charges impose, dans une première hypothèse, la formation d'ions Sn^{4+}. La formule ionique

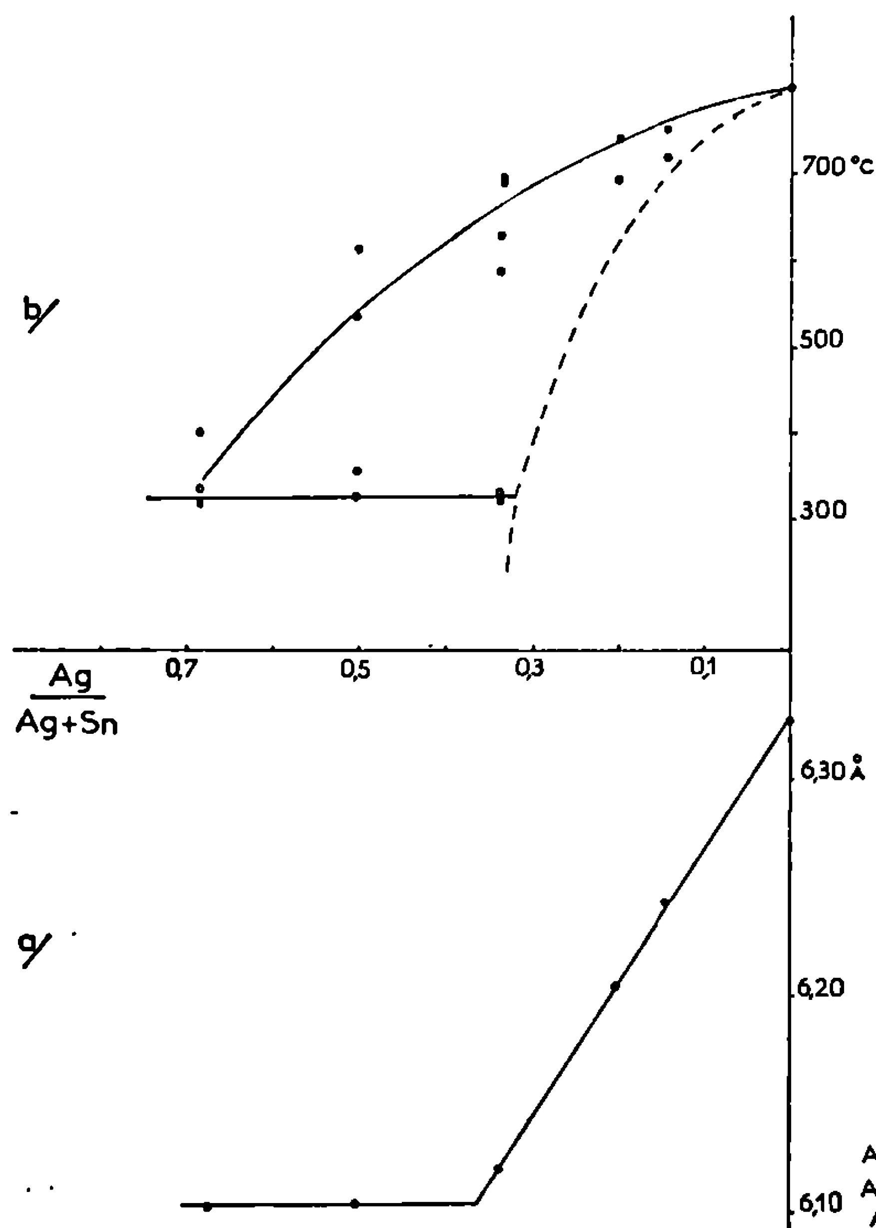


Fig. 1.

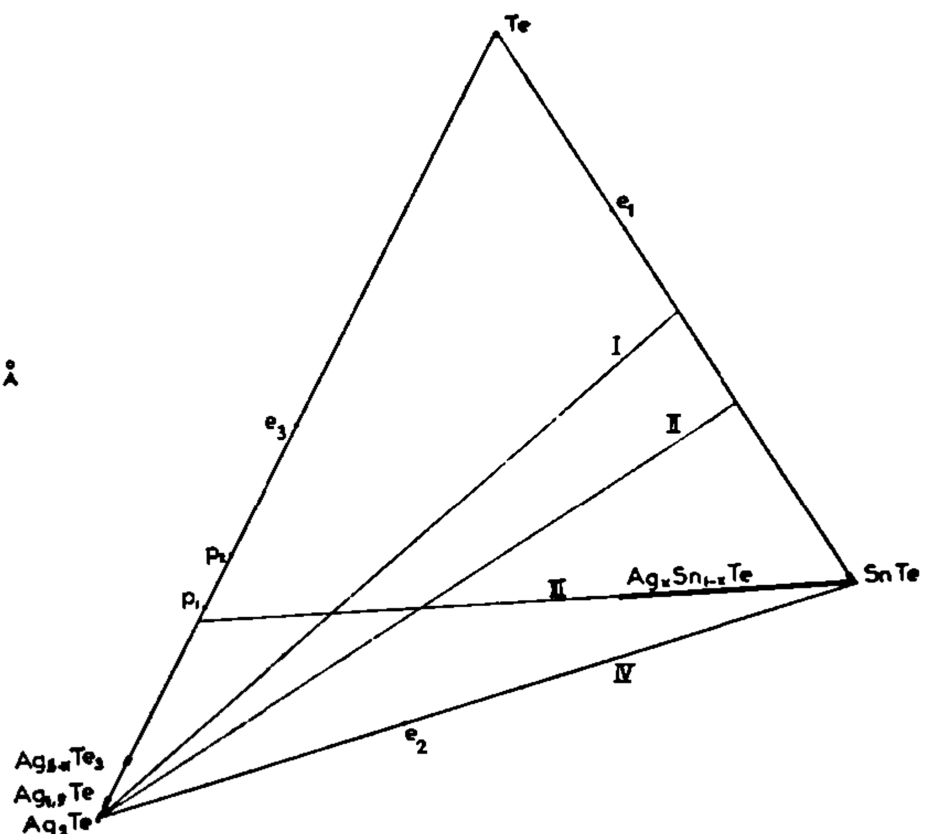


Fig. 2.

Fig. 1.

(*a*) Variations du paramètre, en fonction de x, de la solution solide $Ag_xSn_{1-x}Te$.
(*b*) Diagramme thermique de SnTe-(AgTe).

Fig. 2. — Diagramme ternaire Ag_2Te-SnTe-Te à 400°C.

[Eutectiques : e_1 : 400°C, e_2 : 595°C, e_3 : 350°C;
Points péritectiques : $p_1(Ag_{1,9}Te)$: 470° ± 10°C, $p_2(Ag_{5-x}Te_3)$: 430 ± 10°C.]

s'écrit $Ag^+_x Sn^{2+}_{(2-3x)/2} Sn^{4+}_{x/2} Te^{2-}$. La distance cation-anion est calculée en utilisant les rayons ioniques suivants : $R(Sn^{2+}) = 1,04$ Å, $R(Sn^{4+}) = 0,65$ Å, $R(Ag^+) = 0,97$ Å et $R(Te^{2-}) = 2,12$ Å [valeurs de Wyckoff (7) sauf celle de Sn^{2+}, calculée dans SnTe]. Pour la composition limite $Ag_{0,365}Sn_{0,675}Te$, la distance calculée est de 3,06 Å et la valeur expérimentale 3,05 Å (*fig.* 1 *a*).

S'il semble que la solution solide soit essentiellement située le long de la ligne SnTe-(Ag Te) du diagramme ternaire Ag_2Te-SnTe-Te, il nous est difficile d'affirmer qu'elle s'étend de part et d'autre de cette ligne. En effet, les variations du paramètre consécutives à la substitution de l'étain par l'argent sont plus importantes que les variations du paramètre d'une solution solide lacunaire en cations (analogue, par exemple, à la solution solide $Sn_{1-x}Te$).

Sur la figure 2, nous représentons schématiquement le système ternaire Ag_2Te-SnTe-Te à 400°C. Trois sections verticales du diagramme ternaire

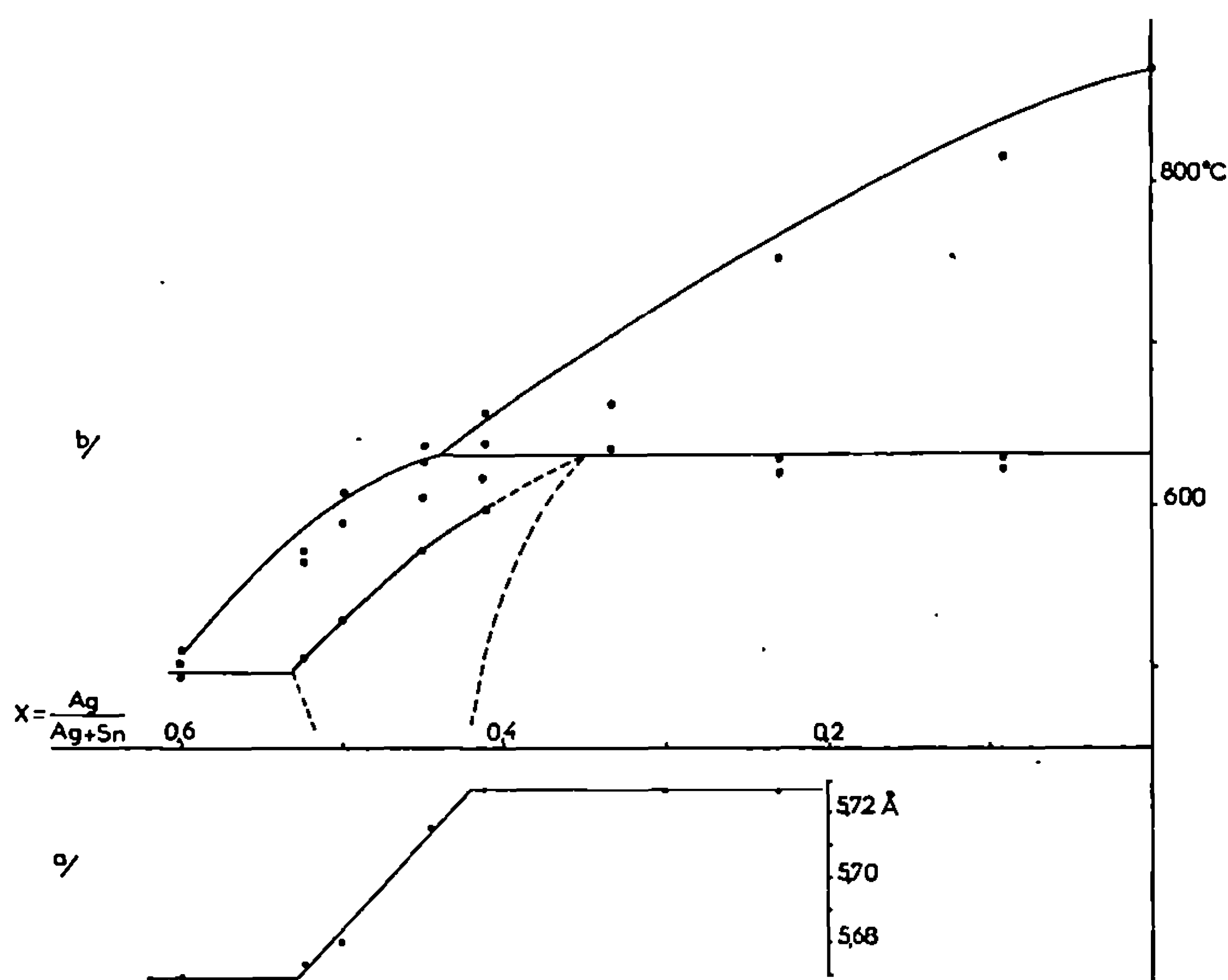


Fig. 3.

(*a*) Variations du paramètre de la solution solide $Ag_xSn_{1-x}Se$.

(*b*) Diagramme thermique SnSe-(AgSe).

sont décrites : les sections I et II montrent un eutectique ternaire à 320°C et pour les compositions riches en argent un accident thermique à 425°C (qui semble correspondre à la décomposition péritectique de $Ag_{5-x}Te_3$). La section III définit l'étendue de la solution solide $Ag_xSn_{1-x}Te$ (*fig.* 1 *b*). Enfin, la section IV correspond au système binaire Ag_2Te-SnTe; l'eutectique a pour composition Ag_2Te-1,0 SnTe et il fond à 595 ± 5°C. La transition de phases de Ag_2Te à 144°C est apparente de Ag_2Te à Ag_2Te-50 SnTe.

Nous avons ensuite recherché l'existence d'une solution solide de type NaCl dans des systèmes voisins, et nous considérerons le système Ag_2Se-SnSe-$SnSe_2$. Nous avons précédemment décrit le diagramme de phases binaires Ag_2Se-$SnSe_2$, dans lequel se manifeste le composé Ag_8SnSe_6, qui subit une décomposition péritectique à 735°C ([2]).

L'étude de la section SnSe-(AgSe) montre l'existence d'une solution solide d'étendue limitée, de structure de type NaCl. Comme dans le cas du tellurure ternaire les résultats ne sont cohérents que pour des préparations ayant subi un recuit d'homogénéisation. Les variations du paramètre de la solution solide $Ag_xSn_{1-x}Se$ préparée à 470°C indiquent les limites $0,42 < x < 0,53$ (*fig.* 3 *a*). On remarque que, cette fois, la solution solide englobe le composé $AgSnSe_2$, mais qu'elle est située fort loin du composé SnSe. Celui-ci possède, en effet, une structure différente, orthorhombique, pouvant d'ailleurs être considérée comme une déformation assez profonde de la structure NaCl. La section verticale du diagramme ternaire (*fig.* 3 *b*) fixe à 630°C la décomposition péritectique de la limite de la solution solide.

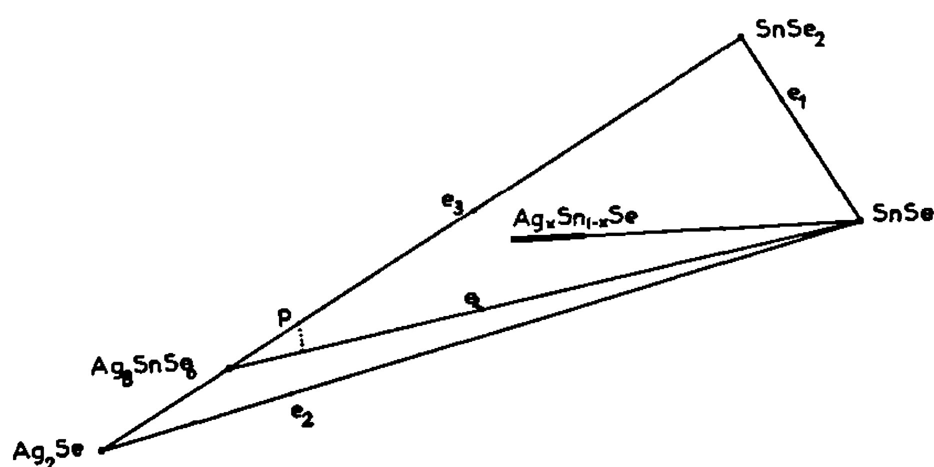


Fig. 4. — Diagramme ternaire Ag_2Se-SnSe-$SnSe_2$ à 500°C.
[e_1 : 625°C; e_2 : 545°C; e_3 : 505°C; e_4 : 595°C : p = 735°C.]

Nous schématisons à 500°C l'équilibre des phases du diagramme ternaire dans la figure 4. Les cinq phases Ag_2Se, SnSe, $SnSe_2$, Ag_8SnSe_6 et $Ag_xSn_{1-x}Se$ sont représentées, ainsi que les différents points fixes (eutectiques binaires et points péritectiques).

Dans le cadre de ce travail, nous avons également étudié les systèmes GeSe-(AgSe) et GeTe-(AgTe), mais aucune solution solide de type Na Cl n'a été mise en évidence.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) O. Gorochov, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) O. Gorochov, R. Fichet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1422.
(3) O. Gorochov et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2153.
(4) L. E. Chelimova et N. H. Abrikossov, *Zh. neorg. Khim.*, 9, n° 8, 1964, p. 1879.
(5) R. Mazelsky et M. S. Lubell, *Nonstoechiometric Compounds, Advances in Chemistry*, Series 39, American Chemical Society applied publications, Washington, D. C., 1963, p. 211.
(6) H. Hahn et R. Schulze, *Naturwissenschaften*, 51, n° 22, 1964, p. 534.
(7) Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, Interscience Publishers I.N.C., New York, 1, 1957, chap. III, p. 15.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C.N.R.S., Faculté de Pharmacie de Paris,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* GeO_2-PbO. Note (*) de Mlle **Danielle Gouju**, MM. **Jacques Fournier** et **Robert Kohlmuller**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre GeO_2-PbO met en évidence quatre composés $4GeO_2$, PbO; GeO_2, PbO; $2GeO_2$, 3PbO et GeO_2, 2PbO qui ont également été préparés par réaction dans l'état solide. Les trois derniers ont été indexés dans le système orthorhombique :

	a.	*b.*	*c.*
$PbGeO_3$	4,265 Å	13,350 Å	5,950 Å
$Pb_3Ge_2O_7$	8,815 »	3,665 »	7,830 »
Pb_3GeO_5	10,800 »	11,350 »	9,285 »

Dans le cadre d'une étude du système GeO_2-PbO-SnO, nous avons été amenés à reprendre le diagramme d'équilibre GeO_2-PbO. Les résultats publiés jusqu'alors sont en effet discordants, faisant état, soit d'un seul composé [(2), (7), (8)], soit de plusieurs, d'ailleurs différents suivant les auteurs [(1), (3), (4), (6)].

Le diagramme est établi à partir des courbes d'échauffement des mixtes préalablement fondus (*figure*).

Cinq paliers d'invariance sont mis en évidence, ayant les points caractéristiques suivants :

	E_1.	E_2.	T_1.	E_3.	T_2.
Température (°C)	733	705	733	737	844
Moles PbO %	80	70	~60	40	28,5

Quatre composés sont donc mis en évidence :

	T_F (°C).
3 PbO, GeO_2	738
3 PbO, $2GeO_2$	733
PbO, GeO_2	802
PbO, $4GeO_2$	844

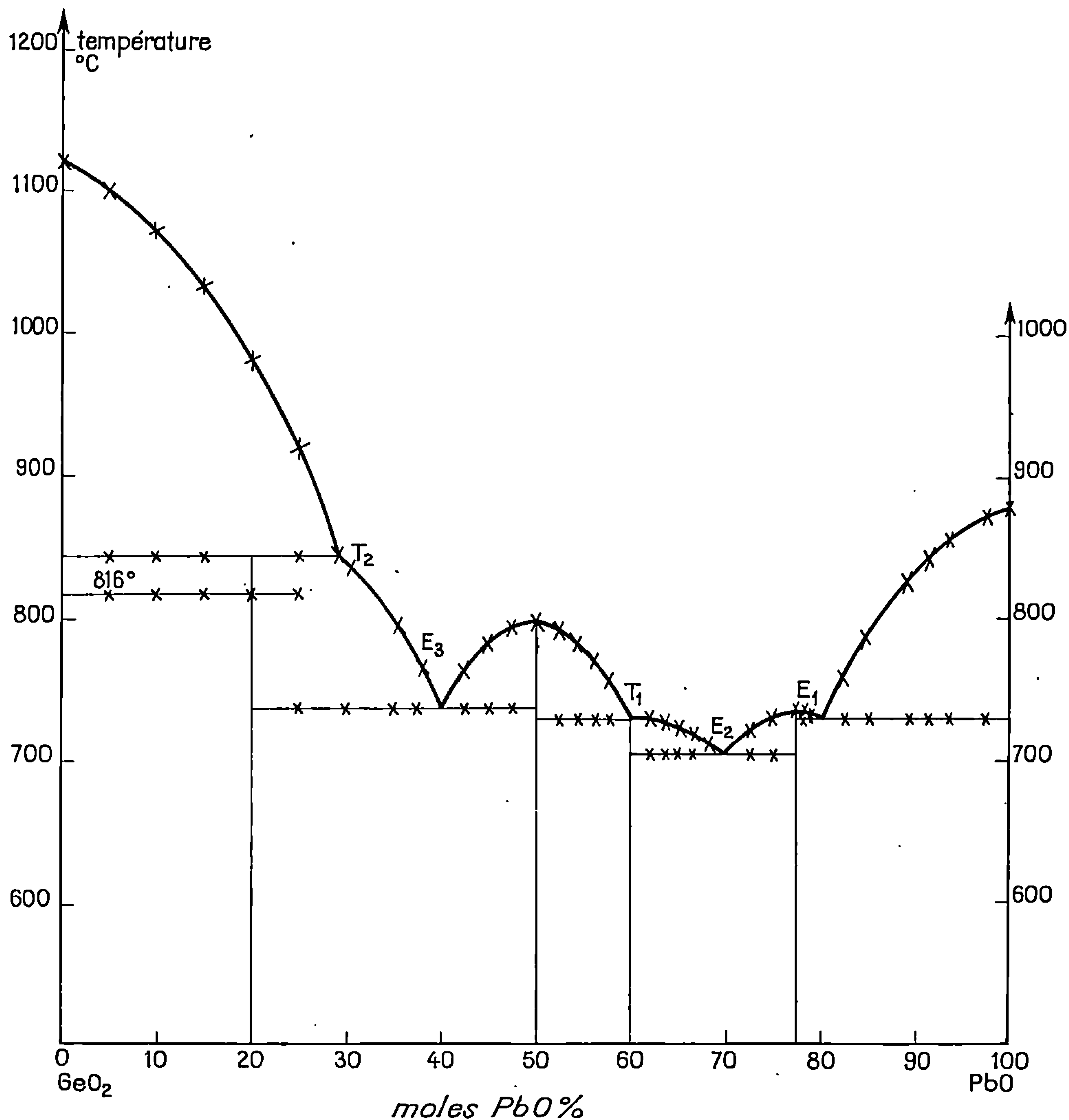
Le second composé est à la limite de la congruence; le dernier est à fusion non congruente.

Nous ne retrouvons donc qu'en partie les résultats de Speranskoya (1), Lange (3), Eulenberger (4) et Phillips (6).

Un invariant de température se manifeste de plus à 816° entre 2 et 25 moles PbO %. Il peut s'agir là d'une transformation de phase du composé PbO, $4GeO_2$.

L'étude calorimétrique des paliers d'invariance (diagrammes de Tammann) n'indiquent pas avec précision la composition des phases

mises en évidence. Nous avons donc vérifié la composition de ces phases par réaction à l'état solide. Les oxydes constituants, pastillés sous 10 t/cm², sont chauffés à 700° pendant 5 h à l'air.



Les mélanges correspondants aux rapports PbO/GeO_2 égaux respectivement à 1/4, 1/1, 3/2, 3/1 conduisent alors à des composés obtenus en phase pure.

Les diagrammes de diffraction X permettent, pour trois de ces composés, de proposer une structure orthorhombique :

	a.	*b.*	*c.*
3 PbO, GeO_2.........	8,815 Å	3,665 Å	7,830 Å
3 PbO, 2GeO_2.........	4,265 »	13,350 »	5,950 »
PbO, GeO_2.........	10,800 »	11,350 »	9,285 »

A notre connaissance, ces structures sont nouvelles, le quatrième composé, PbO, $4GeO_2$ est en cours d'indexation.

(*) Séance du 4 mars 1968.

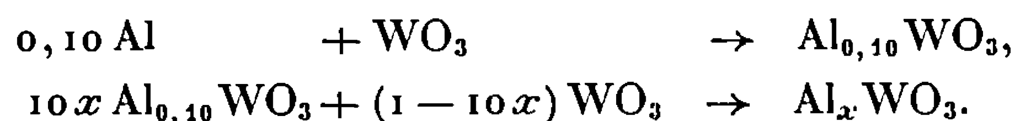
(1) E. I. SPERANSKOYA, *Izvetst. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1959, p. 162-163.
(2) C. R. ROBBINS, *J. Research. Nat. Bur. Stand.*, 65 A, 1961, p. 127-131.
(3) A. LANGE, *Freiderger Forschungsh*, B, 58, 1961, p. 47-72.
(4) G. EULENBERGER, *Monatsch. Vienna*, 93, 1962, p. 1046-1054.
(5) J. F. ARGYLE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 10/14.23, 1963, p. 585 *b*.
(6) B. PHILIPPS, *Avail O. T. S. Eng.*, 1 D, 42.0152, 1963.
(7) SCHUTZ, *Spreechsaal*, 69, 1936, p. 270.
(8) PUGH, *J. Chem. Soc.*, London, 1926, p. 2828.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
17, *rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle famille de bronzes oxygénés de tungstène à élément d'insertion trivalent : la série* Al_xWO_3. Note (*) de MM. **Michel Pouchard**, **Fernand Berdoulay** et **Daniel Vandeven**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de l'aluminium métallique sur l'anhydride tungstique WO_3 a permis de préparer et de caractériser cinq phases inédites de type « bronzes oxygénés » de tungstène. Une étude structurale de ces diverses phases a été entreprise en fonction de la température et du taux d'insertion.

Les seuls bronzes oxygénés de tungstène M_xWO_3 connus jusqu'ici, dans lesquels M était un élément d'insertion trivalent, étaient les bronzes des lanthanides Ln_xWO_3 récemment préparés par W. Ostertag ([1]). Nous avons préparé une série de bronzes de formule Al_xWO_3, dans laquelle l'élément d'insertion était l'aluminium, par action de l'aluminium métallique pulvérulent sur l'anhydride tungstique WO_3 à 1000°C. Lorsque le rapport des constituants initiaux $x = Al/WO_3$ était inférieur à 0,10, la réaction était effectuée en deux étapes successives pour éviter la pesée de trop faibles quantités d'aluminium :



$$0,10\,Al + WO_3 \rightarrow Al_{0,10}WO_3,$$
$$10x\,Al_{0,10}WO_3 + (1 - 10x)\,WO_3 \rightarrow Al_xWO_3.$$

Les domaines d'existence des phases obtenues au refroidissement sont indépendants du traitement thermique final, trempe ou refroidissement lent. Nous avons obtenu tour à tour :

a. Pour $0 < x < 0,010$: une phase monoclinique *m* isotype de la variété monoclinique de WO_3. Elle peut être considérée comme une solution solide d'insertion d'ions Al^{3+} dans le réseau de WO_3, le degré d'oxydation moyen du tungstène prenant la valeur $6 - 3x$. La distorsion monoclinique décroît lorsque x augmente; pour $x = 0,010$ l'angle β devient égal à 90°.

b. Pour $0,010 \leq x < 0,020$: une phase orthorhombique *o* isotype de la variété orthorhombique de WO_3. Pour $x = 0,015$ le spectre de diffraction X peut être indexé avec les paramètres : $a = 7,368 \pm 0,004$ Å, $b = 7,476 \pm 0,004$ Å, $c = 3,850 \pm 0,002$ Å, a et b tendant progressivement vers une valeur commune, qui n'est cependant pas atteinte pour la limite supérieure de x au contraire de ce que nous observions précédemment pour les séries Cd_xWO_3 et Ca_xWO_3 [(2), (3)].

c. Pour $0,020 \leq x \leq 0,030$: une phase pseudo-quadratique *o'* de paramètres a et b très voisins. Pour $x = 0,020$ le spectre de poudre peut s'indexer avec les paramètres : $a = 7,396 \pm 0,004$ Å, $b = 7,444 \pm 0,004$ Å, $c = 3,856 \pm 0,002$ Å.

TABLEAU I.

$h\ k\ l$ (*).	$h\ k\ l$ (**).	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 1 1 0 0	2 0 2	3,824	100
0 1 0	0 4 0	3,781	70
	0 4 0	3,568	4
	1 3 2	3,482	6
	1 4 1	3,396	2
	3 2 0	3,276	6
	0 2 3	3,241	3
	3 2 1	3,123	4
	3 2 2	2,792	4
1 0 1	4 0 0	2,720	13
0 1 $\bar{1}$	2 4 2	2,690	45
	4 1 1	2,594	<2
	4 2 0	2,559	3
	1 2 4	2,478	3
	2 6 1	2,244	2
1 1 1	4 4 0	2,207	7
1 1 1	0 4 4	2,193	7

$h\ k\ l$ (*).	$h\ k\ l$ (*).	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 2 2 0 0	4 0 4	1,914	12
0 2 0	0 8 0	1,891	11
	3 7 1	1,829	4
1 0 $\bar{2}$ 2 0 $\bar{1}$	6 0 2	1,717	5
1 0 2	2 0 6	1,706	19
0 2 $\bar{1}$ 0 2 1 1 2 0	2 8 2	1,695	12
	1 9 0 0 9 1	1,662	2
	4 2 5 5 6 0	1,648	3
	0 6 5	1,640	3
	2 3 6	1,616	<2
1 1 $\bar{2}$ 2 1 1	6 4 2	1,565	5

(*) Indexation pour une maille simple pseudo-cubique ($a = c$; Z = 1).
(**) Indexation pour une maille multiple orthorhombique (Z = 32).

La densité mesurée dans le bromobenzène ($d_{exp} = 7,24 \pm 0,03$) implique quatre motifs par maille. L'obtention d'un monocristal pour une phase isotype de formule $Eu_{0,015}WO_3$ nous oblige en fait à envisager le doublement des trois paramètres; cette surstructure n'est pas décelable sur les diagrammes de poudre relatifs à $Eu_{0,015}WO_3$ et $Al_{0,020}WO_3$, qui sont identiques, à quelques faibles variations d'intensité près.

d. Pour $0,030 < x \leq 0,105$: un domaine biphasé dans lequel coexistent la phase *o'* et une nouvelle phase *pc*.

e. Pour $0,105 < x \leq 0,135$: une phase pseudo-cubique *pc* dont les paramètres restent constants dans tout l'intervalle de composition. Le dédoublement de la raie d'indice 111 du spectre de diffraction X montre que cette phase comporte une double distorsion, l'une quadratique, l'autre monoclinique, avec un angle $\beta = 90°33'$, que nous avons calculé à partir des distances réticulaires des plans 111 et $11\bar{1}$. Les paramètres de cette maille simple pseudocubique (Z = 1) sont :

$$a = c = 3,828 \pm 0,002 \text{ Å}, \qquad b = 3,784 \pm 0,002 \text{ Å}, \qquad \beta = 90°33' \pm 04'.$$

La maille élémentaire qui en dérive est orthorhombique (Z = 2). Ses paramètres sont les suivants :

$$a' = 2a \sin\frac{\beta}{2} = 5,440 \text{ Å}, \qquad b' = b = 3,784 \text{ Å}, \qquad c' = 2a \cos\frac{\beta}{2} = 5,387 \text{ Å}.$$

Le spectre de poudre laisse apparaître des raies de surstructure de faible intensité; celles-ci sont indexées au tableau I au moyen d'une maille multiple (Z = 32) :

$$a'' = 2a' = 10{,}880\ \text{Å}, \quad b'' = 4b' = 15{,}136\ \text{Å}, \quad c'' = 2c' = 10{,}775\ \text{Å}.$$

La phase *pc* se rapproche des phases cubiques lanthanidiques Ln_xWO_3, dont nous retrouvons d'ailleurs la coloration bleue intense et la conductivité de type métallique. Elle s'en distingue cependant par la distorsion et la surstructure; celle-ci correspond vraisemblablement à un ordre dans l'occupation des sites aluminiques; cet ordre serait d'autant mieux respecté que x serait plus proche de 0,125, valeur qui correspond à la présence de 4 Al pour 32 sites disponibles.

f. Pour $x > 0{,}135$: la phase *pc* coexiste avec Al_2O_3 et l'oxyde $W_{18}O_{49}$ ([4]).

L'existence de la phase pseudo-quadratique o' dans un domaine de composition où nous pouvions attendre, par analogie avec Cd_xWO_3 et Ca_xWO_3, la formation d'une phase quadratique q_1, est due au faible rayon ionique de l'aluminium inséré (0,57 Å dans la classification de L. H. Ahrens ([5]). La distorsion de la phase pseudo-cubique *pc* dans le domaine où les études antérieures laissaient prévoir la formation d'une phase cubique en semble une autre conséquence.

Le diagramme d'équilibre des diverses phases obtenues en fonction de la température et du taux d'insertion x a montré que pour les phases pauvres en élément d'insertion, l'élévation de température est caractérisée par un accroissement de symétrie; ainsi la phase pseudoquadratique o' se transforme en phase quadratique q_1 à 400°C. La phase *pc* riche en élément d'insertion ne subit par contre aucune modification structurale avec la température ([6]).

(*) Séance du 25 mars 1968.

([1]) W. Ostertag, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 758.

([2]) D. Vandeven, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 288.

([3]) D. Vandeven et M. Pouchard, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 376.

([4]) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1, n° 25, 1949, p. 223.

([5]) D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 809.

([6]) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'oxo-1 phényl-3 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline.* Note (*) de MM. **Georges Arditti** et **Serge Abbühl**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation de l'oxo-1 phényl-3 1 H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline et de certains de ses dérivés par condensation de la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline avec le benzoylmalonate d'éthyle et le benzoylacétate d'éthyle, ainsi que par substitution des produits formés.

On sait que la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline, 1, préparée par réduction catalytique de la benzo-[c] cinnoline, est un corps particulièrement instable ([1]) et très réactif, donnant des benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnolines par condensation hydrazinique avec les esters éthyliques de certains acides tels que ceux-ci : malonique ([1]), acétylacétique [([1]), ([2])], diacétylacétique ([3]) et acétylmalonique ([3]).

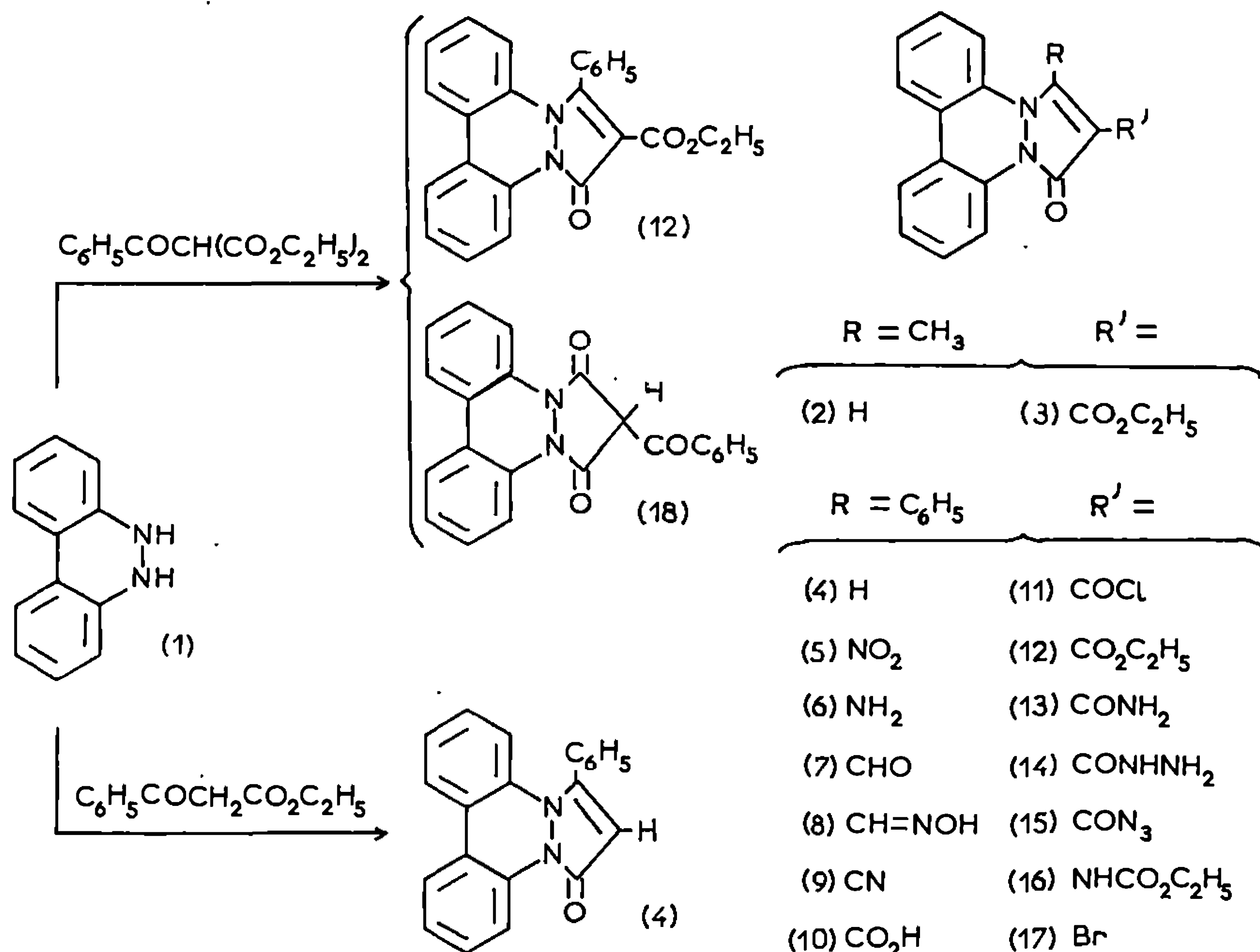
La condensation, signalée récemment ([3]), de la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline, 1, avec l'acétylmalonate d'éthyle, au sein du diméthylformamide à 200°, avait fourni surtout l'ester éthylique de l'acide méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline carboxylique-2, 3. Dans des conditions analogues, le benzoylmalonate d'éthyle fournit les deux produits, correspondant aux deux condensations possibles : la première, prépondérante, dissymétrique, par un carbéthoxyle et le benzoyle comme dans le cas précédent, et la seconde, symétrique, par les deux carbéthoxyles. On obtient ainsi l'ester éthylique de l'acide oxo-1 phényl-3 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline carboxylique-2, 12, de structure analogue à 3, et une quantité appréciable (le dixième environ) de benzoyl-2 dioxo-1.3 benzo-[c] pyrazolidino-[1.2-a] cinnoline, 18. Les deux corps se séparent aisément par cristallisation fractionnée.

L'ester, 12, donne les réactions suivantes : chauffé, sous pression, en suspension dans l'alcool isoamylique, en présence d'hydrazine, il conduit directement à l'hydrazide, 14, lequel, traité à 0° par l'acide nitreux ($NaNO_2$ dans l'acide acétique dilué) se transforme en azide, 15; ce dernier, par action de l'éthanol absolu à l'ébullition, se transpose, selon la réaction de Curtius, en l'uréthanne, 16, qui, saponifié, fournit l'amine correspondante, 6.

Le composé de base, 4, a été préparé par une voie analogue à celle qui permet d'aboutir au dérivé méthylé, 2, correspondant ([1]). Ainsi, le benzoylacétate d'éthyle, condensé avec la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline, 1, au sein du diméthylformamide à 200°, donne bien l'oxo-1 phényl-3 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline, 4, avec un rendement toutefois nettement inférieur à celui qu'on observe dans le cas du dérivé méthylé, 2. Cependant ce rendement a pu être augmenté en opérant à une température de 270°; mais, ce faisant, on obtient, outre le produit attendu, une petite

quantité d'une substance de formule brute $C_{22}H_{14}N_2O_2$, fondant à 285°, se séparant aisément et dont la structure n'a pu être, jusqu'ici, établie.

Le composé de base, 4, subit les réactions de substitution suivantes : nitration, formylation et bromation en position 2 du noyau pyrazolonique comme on le montre ci-après : la nitration, effectuée à froid et sans solvant (action de l'acide nitrique à 42°Bé suivie d'un traitement alcalin), conduit à un dérivé mononitré, 5; celui-ci, réduit par l'hydrogène en présence de nickel de Raney dans le diméthylformamide, donne l'amine correspon-



dante, 6, identique à celle qui provient de l'hydrolyse de l'uréthanne, 16, comme indiqué ci-dessus.

Le dérivé formylé, 7, est obtenu facilement par la réaction de Vilsmeier-Haack utilisant le diméthylformamide et l'oxychlorure de phosphore à l'ébullition. L'oxime, 8, de cet aldéhyde, chauffée dans l'anhydride acétique au reflux, se déshydrate en le dérivé cyané, 9. Par ailleurs, l'oxydation de ce même aldéhyde, 7 ($KMnO_4$ en milieu acétonique) donne l'acide carboxylique correspondant, 10, produit identique à celui qu'on peut obtenir par saponification de l'ester éthylique, 12, décrit plus haut. Le chauffage de l'acide, 10, avec le chlorure de thionyle donne le chlorure d'acide, 11, aisément transformé en amide, 13, en présence d'ammoniaque concentrée.

La bromation, enfin, réalisée par le brome dans l'acide acétique et suivie d'un traitement à la soude, donne un dérivé monobromé, 17; l'examen des données spectrales R. M. N. de ce dernier permet de préciser que la substitution se produit, ici encore, en position 2.

On voit ainsi que l'oxo-1 phényl-3 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline présente un comportement chimique voisin du dérivé analogue méthylé en 3, 2.

Les caractéristiques essentielles des produits sont indiquées ci-après :

(4) Oxo-1 phényl-3 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline, $C_{21}H_{14}N_2O$, prismes jaune pâle (méthanol), F_{inst} 165°.

Dérivés de l'oxo-1 phényl-3 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline (4).

(5) Nitro-2, $C_{21}H_{13}N_3O_3$, aiguilles jaune vif (acide acétique), F_{inst} 289°.

(6) Amino-2, $C_{21}H_{15}N_3O$, bâtonnets beiges (éthanol), F_{inst} 179°, puis 199°.

(7) Formyl-2, $C_{22}H_{14}N_2O_2$, aiguilles jaune citron (éthanol), F_{inst} 250°.

(8) Hydroximinométhyl-2, $C_{22}H_{15}N_3O_2$, prismes jaune pâle (éthanol), F_{inst} 281°.

(9) Cyano-2, $C_{22}H_{13}N_3O$, prismes jaune clair (acide acétique), F_{inst} 279°.

(10) Carboxy-2, $C_{22}H_{14}N_2O_3$, bâtonnets crème (acide acétique), F_{inst} 298°.

(11) Chlorocarbonyl-2, $C_{22}H_{13}N_2O_2Cl$, aiguilles jaune d'or, F_{inst} 251°.

(12) Éthoxycarbonyl -2, $C_{24}H_{18}N_2O_3$, aiguilles blanches (benzène), F_{inst} 241°.

(13) Carbamoyl-2, $C_{22}H_{15}N_3O_2$, aiguilles blanches, F_{inst} 290°.

(14) Carbazoyl-2, $C_{22}H_{16}N_4O_2$, prismes blancs (éthanol), F_{inst} 245°.

(15) Azidocarbonyl-2, $C_{22}H_{13}N_5O_2$, prismes jaunes (se décompose à 165°).

(16) Éthoxycarbonylamino-2, $C_{24}H_{19}N_3O_3$, prismes blancs (éthanol), F_{inst} 274°.

(17) Bromo-2, $C_{21}H_{13}N_2OBr$, aiguilles jaune pâle (benzène + cyclohexane), F_{inst} 229°.

(18) Benzoyl-2 dioxo-1.3 benzo-[c] pyrazolidino-[1.2-a] cinnoline, $C_{22}H_{14}N_2O_3$, aiguilles rouges (éthanol), F_{inst} 192°.

(*) Séance du 18 mars 1968.

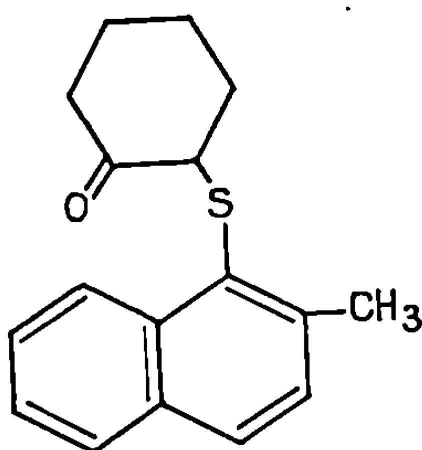
(1) A. ÉTIENNE et R. PIAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 292.
(2) A. ÉTIENNE et G. IZORET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2897.
(3) A. ÉTIENNE, G. ARDITTI et S. ABBUHL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1855.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle, 292, rue Saint - Martin, Paris, 3e.)

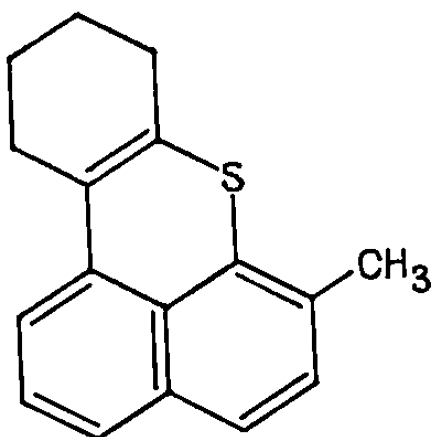
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans le domaine du benzo-[e] naphto-[1.8-bc] thiopyranne.* Note (*) de MM. **Jean-François Muller** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué la synthèse du méthyl-6 benzo-[e] naphto-[1.8-bc] thiopyranne et de son dérivé tétrahydrogéné-1.2.3.4 à partir du méthyl-2 naphtalène-1 thiol et étudié les propriétés spectrographiques ultraviolettes de ces composés.

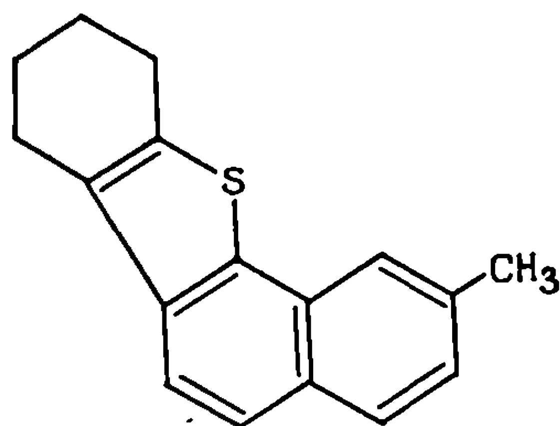
Dans une Note précédente [(1), (2)], nous avons décrit la synthèse du triméthyl-2.3.9 naphto-[1.8-bc] thiopyranne à partir du méthyl-2 naphtalène-1 thiol; nous étudions ici la condensation de ce même thiol avec la chloro-2 cyclohexanone-1. Par cyclodéshydratation au moyen du PPA, la (méthyl-2 naphtyl-1 thio)-2 cyclohexanone (I), conduit au méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[e] naphto-[1.8-bc] thiopyranne (II). Nous n'avons pas isolé ici le produit secondaire du type (III), résultat d'une réaction de coupure et de transfert observée précédemment (1).



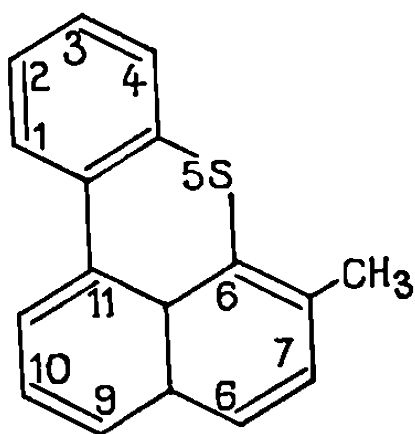
(I)



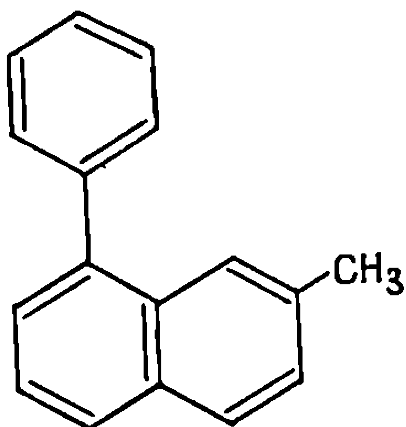
(II)



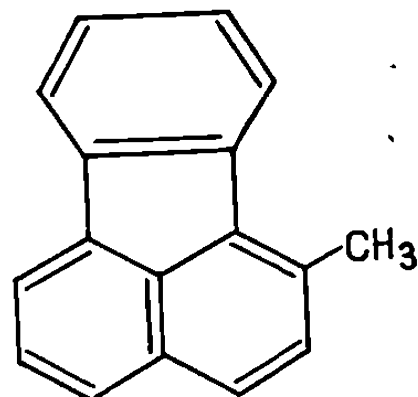
(III)



(IV)



(V)

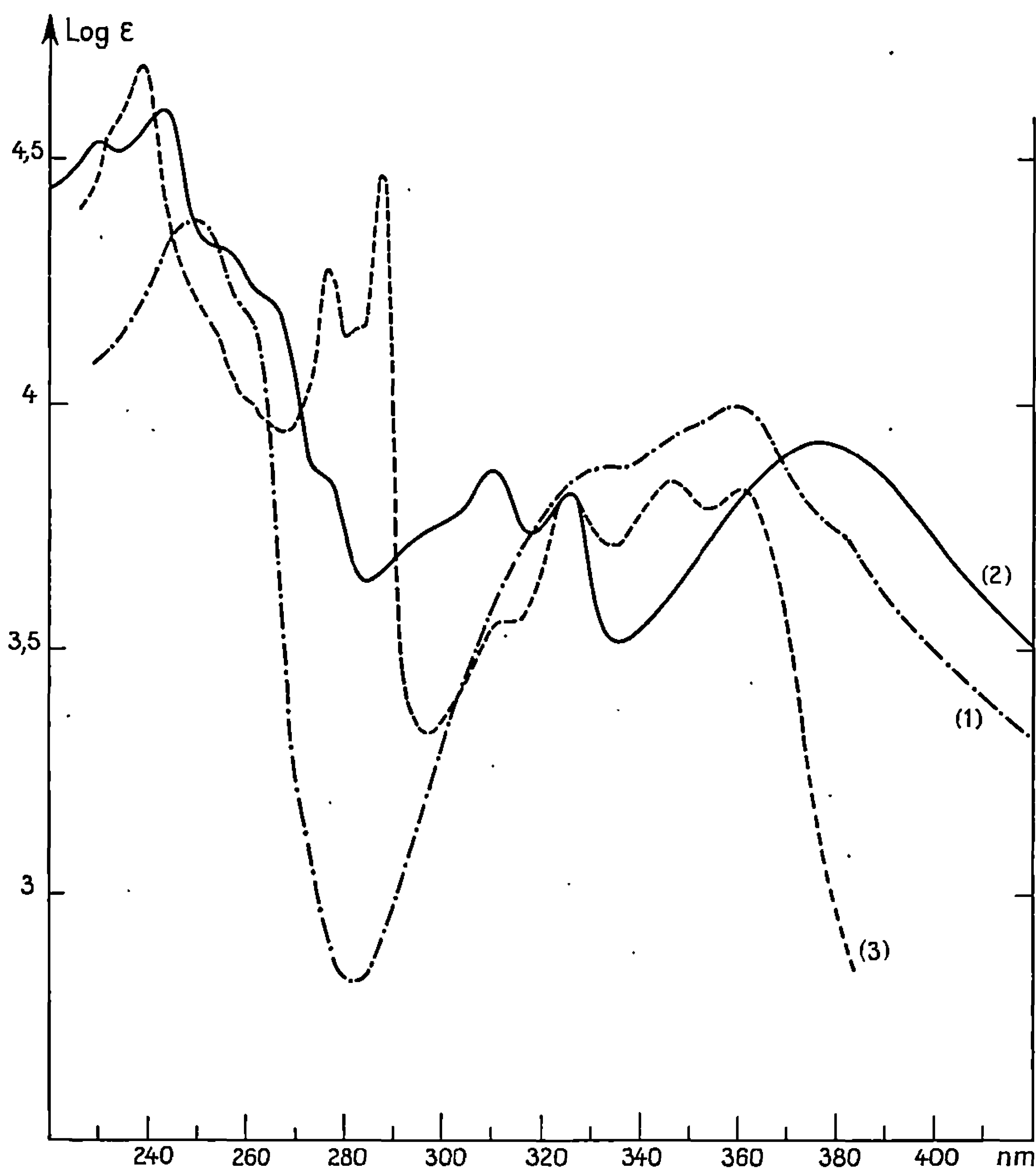


(VI)

La déshydrogénation de (II) sur palladium-$CaCO_3$ (à 10 % de Pd) conduit au méthyl-6 benzo-[e] naphto-[1.8-bc] thiopyranne (IV) attendu. La structure de ce composé a été confirmée par son hydrodésulfuration au moyen du nickel de Raney : nous avons isolé le méthyl-2 phényl-8 naphtalène (V) et de faibles quantités de méthyl-2 fluoranthène (VI).

Les spectres ultraviolets des composés (II) (courbe 1) (λ_{max}^{alc} : 249, 334, 359 nm, log ε respectifs : 4,37, 3,87, 4,00) et (IV) (courbe 2) (λ_{max}^{alc} : 229, 243, 310, 325, 375 nm; log ε respectifs : 4,52, 4,60, 3,86, 3,82, 3,92) sont reportés.

Alors que le passage du pleiadiène au benzopleiadiène doit s'accompagner d'un effet hypsochrome [4] un tel effet n'est pas constaté dans la série de leurs isostères sulfurés (II) et (IV).



Description des corps nouveaux obtenus :

(I) $C_{16}H_{18}OS$ (Rdt 68 %), $É_{0,1}$ 200°, paillettes incolores (alcool); dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{23}H_{22}O_4SN_4$, cristaux orangés (alcool), F 175°.

(II) $C_{17}H_{16}S$ (Rdt 40 %), aiguilles jaune d'or, F 103°; picrate $C_{23}H_{10}O_7SN_3$, fines aiguilles brun foncé (alcool absolu), F_{inst} 192°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{30}H_{21}O_7SN_3$, cristaux brun noir (alcool absolu), F_{inst} 186°.

(IV) $C_{17}H_{12}S$, paillettes jaune soufre (alcool), F 73°; picrate $C_{23}H_{15}O_7SN_3$, paillettes brun foncé (alcool absolu), F_{inst} 160°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{30}H_{17}O_7SN_3$, paillettes brun noir (alcool absolu), F_{inst} 226°.

(V) $C_{17}H_{12}$, $É_{0,5}$ 144-147°, n_D^{20} 1,6531, huile jaune clair.

(VI) $C_{17}H_{12}$, paillettes jaune pâle, F 72-73° [F 72-73° (5), F 72-75° (6)] (ultraviolet, courbe 3), complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorènone $C_{20}H_{17}O_7N_3$, paillettes jaunes (alcool absolu), F_{inst} 210°.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) J. F. MULLER et P. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 455.

(2) Nous avons indiqué que le composé type de cette série, le naphto-[1.8-*bc*] thiopyranne était encore inconnu; en réalité ce composé a été préparé par O'Brien et Smith (3) sous la dénomination de thia-1 phénalène.

(3) S. O'BRIEN et D. C. C. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2907.

(4) B. PULLMANN, A. PULLMANN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, Y. MIRSHBERG et J. PONTIS, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 359.

(5) N. CAMPBELL et H. WANG, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1513.

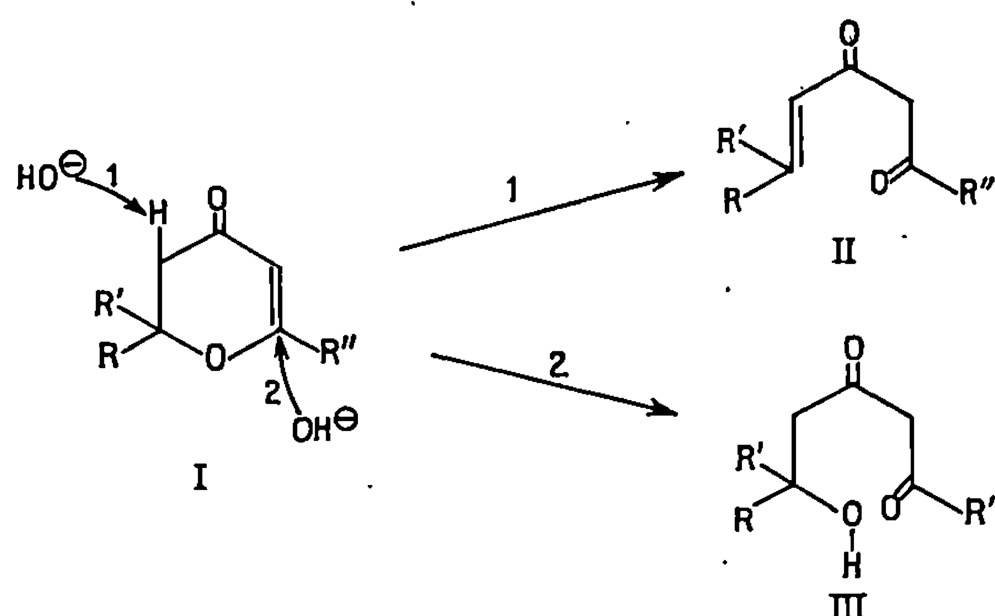
(6) S. H. TUCKER, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2182.

(Laboratoire de Chimie organique, C.S.U. de Metz, Île du Saulcy, Metz, Moselle.)

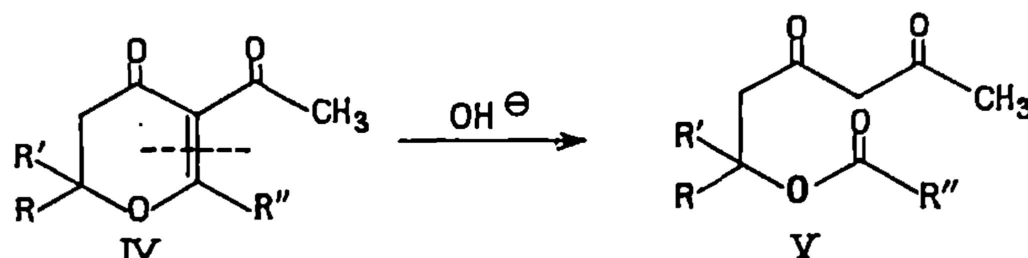
CHIMIE ORGANIQUE. — *Ouverture des acétyl-3 dihydro-5.6 pyrones-4 par les alcalis.* Note (*) de Mme **Suzanne Gelin** et M. **René Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Sous l'action des alcalis, les acétyl-3 dihydro-5.6 pyrones-4 s'ouvrent en esters d'hydroxy β-dicétones.

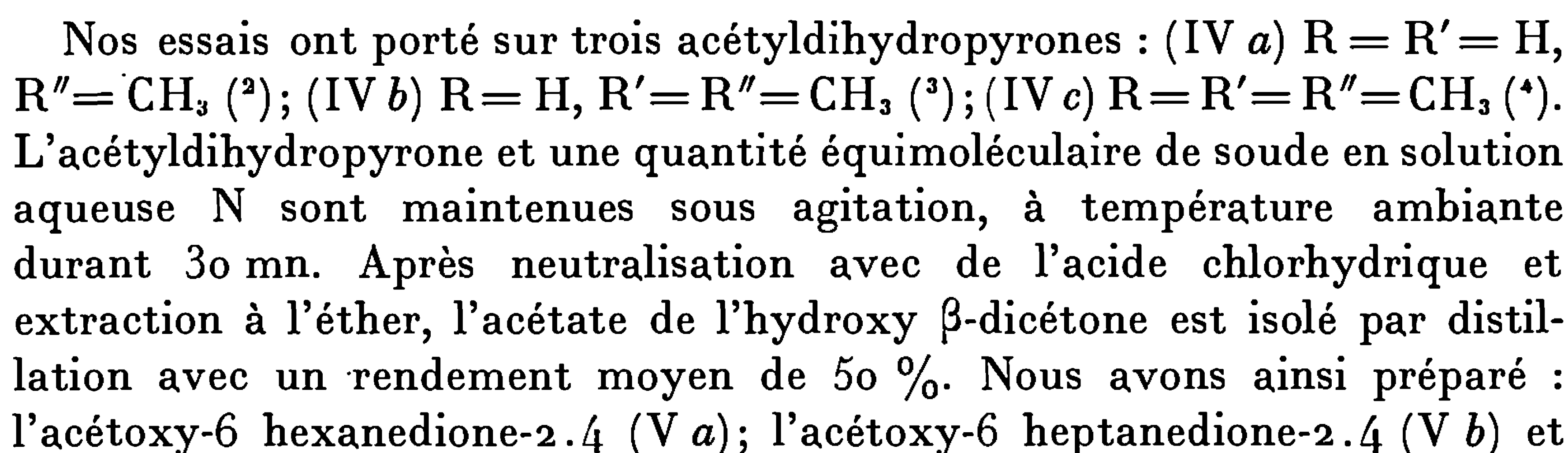
Par spectroscopie ultraviolette, nous avons montré ([1]) que les dihydropyrones (I) pouvaient s'ouvrir sous l'influence de la soude, soit en β-dicétones éthyléniques (II) si $R'' = C_6H_5$, soit en β-dicétones alcools (III) si R″ est aliphatique. Il y a donc deux modes d'attaque par l'alcali de la molécule de dihydropyrone. Il peut y avoir arrachement d'un proton (schéma 1) ou addition de l'hydroxyle sur la double liaison (schéma 2).



Lorsque la position 3 est occupée par un groupement acyle (IV), nous avons observé un troisième mode de coupure qui conduit à un ester d'hydroxy β-dicétone.



Le mécanisme d'ouverture doit commencer par une addition d'eau sur la double liaison comme dans le schéma 2 précédent et se poursuivre par la rupture de la liaison entre les carbones 2 et 3.



Nos essais ont porté sur trois acétyldihydropyrones : (IV *a*) R = R′ = H, R″ = CH_3 (2); (IV *b*) R = H, R′ = R″ = CH_3 (3); (IV *c*) R = R′ = R″ = CH_3 (4). L'acétyldihydropyrone et une quantité équimoléculaire de soude en solution aqueuse N sont maintenues sous agitation, à température ambiante durant 30 mn. Après neutralisation avec de l'acide chlorhydrique et extraction à l'éther, l'acétate de l'hydroxy β-dicétone est isolé par distillation avec un rendement moyen de 50 %. Nous avons ainsi préparé : l'acétoxy-6 hexanedione-2.4 (V *a*); l'acétoxy-6 heptanedione-2.4 (V *b*) et

TABLEAU I.

	É (°C/mm Hg).	n_D^{25}	d_4^{25}	Chélate de cuivre (F °C).	Ultraviolet éthanol. λ_{max} (mμ).	ε.
(V *a*).........	95/2	1,4650	1,097	178	275	9 100
(V *b*).........	90/1	1,4611	1,065	119	275	10 000
(V *c*).........	100/2	1,4705	1,050	122	275	11 800

TABLEAU II.

$$\underset{e\ R'}{\overset{d\ R}{}}\!>\!\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle O{-}CO{-}\underset{f}{CH_3}}{C}{-}\overset{c}{CH_2}{-}CO{-}\overset{b}{CH_2}{-}CO{-}\overset{a}{CH_3}$$

	a énol.	*a* dicét.	*b* énol.	*b* dicét.	*c* énol.	*c* dicét.
(V *a*) R = R′ = H...........	2,03	2,18	5,63	3,68	2,66	–
(V *b*) R = H, R′ = CH_3.......	2,03	2,16	5,61	3,65	2,56	2,81
(V *c*). R = R′ = CH_3.........	2,05	2,18	5,58	3,63	2,81	3,06

	d.	*e*.	*f*.	OH énol.	énol. %.
(V *a*) R = R′ = H...........	4,2	4,2	1,95	14,7	72
(V *b*) R = H, R′ = CH_3.......	5,02	1,3	1,95	15,2	80
(V *c*) R = R′ = CH_3.........	1,5	1,5	1,91	15,1	88

l'acétoxy-6 méthyl-6 heptanedione-2.4 (V *c*). Les caractéristiques physiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau I. Les spectres de R. M. N. enregistrés sur « Varian » A 60, avec comme référence interne le T. M. S., ont été effectués sur les dicétones à l'état pur; les déplacements chimiques ($\delta . 10^{-6}$) sont portés dans le tableau II.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) S. Gelin et R. Gelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 288.

(2) (IV *a*) a été synthétisé par action du chlorure de β-chloropropionyle sur le dérivé éthoxymagnésien de l'acétylacétone. Le produit de condensation est chauffé au bain d'huile à 125° (après hydrolyse) jusqu'à cessation de dégagement de HCl, puis distillé. Rdt 30 %; $É_1$ 90°; λ_{max}^{EtOH} 238 mμ (ε 5 300); 271 mμ (ε 10 800).

(3) (IV b) a déjà été décrit (1).

(4) (IV *c*) a été obtenu par condensation du chlorure de β-méthylcrotonyle sur l'acétylacétone suivant le même mode opératoire que pour (IV *b*). Rdt 25 %; F 34°; λ_{max}^{EtOH} 234 mμ (ε 7 300); 274 mμ (ε 11 300).

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon,*
Laboratoire de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation du cyclohexanol, isomérisation et condensation du cyclohexène sur catalyseurs à base de silice-alumine.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Ernest Bordier**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié la déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène ainsi que l'isomérisation du cyclohexène en méthyleyclopentènes à 500°C, sur différents catalyseurs : silice et alumines d'acidité variable. Un catalyseur à base de montmorillonite nous a permis d'obtenir, en outre, un hydrocarbure de condensation $C_{12}H_{16}$.

La déshydratation d'alcools sur alumine est bien connue depuis les travaux de Gregorieff ([1]) et Ipatieff [([2]), ([3])].

Plus récemment, H. Pines et ses collaborateurs [([4]) à ([7])] ont étudié plus particulièrement la déshydratation du butanol et du cyclohexanol à 400°C. Ces auteurs ont montré que le cyclohexanol conduit à des mélanges de cyclohexène et des trois méthyleyelopentènes isomères, dont les proportions respectives varient avec l'acidité de l'alumine.

Parallèlement, Germain ([8]) a étudié la cinétique d'isomérisation du cyclohexène en méthyleyelopentène, ainsi que l'isomérisation des méthyleyelopentènes entre eux. Cet auteur arrive aux conclusions suivantes : en opérant entre 200 et 300°C sous la pression atmosphérique, « l'isomérisation du cyclohexène sur catalyseur organophosphorique et celle des méthyleyelopentènes sur catalyseur organosodique, aboutit à un équilibre où le méthyl-4 cyclopentène est le constituant majeur (96 %) ».

Il nous a paru intéressant de reprendre les travaux de Pines en utilisant une gamme de catalyseurs plus étendue : silice, alumines d'acidité variable préparées selon Brockmann et Schooder ([9]) et catalyseur Girdler K 306, à base de montmorillonite.

Nous avons obtenu les résultats figurant sur les tableaux I, II et III, en opérant à la pression atmosphérique, la vitesse de passage du cyclohexanol dans le réacteur tubulaire étant de 70 cm³/h, pour 48 g de catalyseur.

1° Nous avons confirmé l'influence de l'acidité sur le pouvoir isomérisant de l'alumine. Mais on note que le catalyseur K 306 est, de ce point de vue, très supérieur (tableau I).

2° On peut remarquer que, parmi les isomères du cyclohexène obtenus à la température de 500°C, le méthyl-4 cyclopentène est toujours le produit dominant (tableau II).

3° Avec la silice ou l'alumine à 500°C, on obtient uniquement le cyclohexène et ses isomères tandis que le catalyseur Girdler K 306, montmorillonite contenant du fer, conduit également à des produits de condensation, surtout lorsqu'on part directement du cyclohexène (tableau III).

TABLEAU I.

Déshydratation du cyclohexanol à 500°C.

Catalyseurs.	pH.	% déshydration à 500°C.	% cyclohexène isomérisé.
Alumine acide	4	100	52,4
» neutre	7,5	100	5,7
» basique	10	100	0,9
Silice	–	80	9
Girdler K 306	–	100	91

TABLEAU II.

Proportion (%) des différents isomères obtenus à 500°C.

Catalyseurs.	Méthyl-1.	Méthyl-3.	Méthyl-4.
Alumine acide	14,8	Traces	37,6
» neutre	2,08	»	3,6
» basique	0,4	»	0,5
Silice	3,8	»	5,2
Girdler K 306	30	16	45

TABLEAU III.

Déshydratation du cyclohexanol et isomérisation du cyclohexène sur Girdler K 306.

Produits de départ.	250°C.	500°C.
Cyclohexanol	Cyclohexène : 87 % Isomères : 12 »	Cyclohexène : 7 % Isomères : 91 » Produits de condensation : 2 » Traces de benzène
Cyclohexène	Cyclohexène : 85 % Isomères : 15 »	Cyclohexène : 2 % Isomères : 88 » Produits de condensation : 10 » Traces de benzène

Une chromatographie en phase vapeur des produits de condensation a montré la présence de trois pics voisins et une distillation sous pression réduite nous a permis d'isoler le constituant principal : il se présente sous forme d'huile incolore, cristallisable à −10°C, $\acute{E}_{15}$ 110°C. La chromatographie en phase vapeur, sur plusieurs types de colonnes, montre que le produit obtenu est pur.

Les résultats de la microanalyse permettent de lui attribuer la formule $(C_{12}H_{16})_n$:

Analyse : calculé %, C 90,00; H 10; trouvé %, C 89,90; H 9,97.

La détermination de la masse moléculaire par ébulliométrie et cryométrie donne la valeur 160 ± 2. On peut donc penser que ce produit résulte de

la condensation de deux molécules de cyclohexène, ou plus probablement de méthylcyclopentène avec départ de deux molécules d'hydrogène.

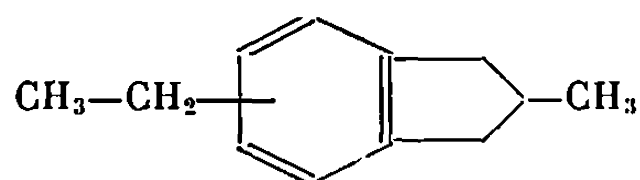


$$2C_6H_{10} \rightarrow C_{12}H_{16} + 2H_2.$$

La présence de fer, dans le K 306, peut expliquer la réaction de déshydrogénation, réaction qui est progressivement inhibée par la vapeur d'eau lorsqu'on part du cyclohexanol.

L'analyse spectroscopique infrarouge a révélé la présence d'une bande méthyle et du noyau aromatique. Une étude par résonance magnétique nucléaire confirme la présence de groupements méthyle et du noyau aromatique. Elle révèle d'autre part, la présence d'un CH_2 couplé avec un méthyle ainsi que l'existence de deux autres CH_2 équivalents.

Une formule probable pour cet hydrocarbure serait alors



L'étude chimique en cours permettra de préciser cette structure.

(*) Séance du 18 mars 1968.
(1) A. Gregorieff, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 33, 1901, p. 173.
(2) V. N. Ipatieff, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 33, 1901, p. 183.
(3) V. N. Ipatieff, *Ber.*, 34, 1901, p. 596 et 3579.
(4) H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2857.
(5) H. Pines et W. O. Haag, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2847.
(6) H. Pines et Pillai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3401.
(7) H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3892.
(8) J. E. Germain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1688.
(9) Brockmann et Schodder, *Chem. Ber.*, 74, 1941, p. 73.

(*Faculté des Sciences, Institut National des Sciences appliquées,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

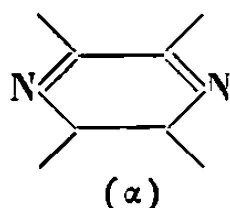
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de quelques di-imines-1.2.* Note (*) de MM. **Jean Pinson** ([1]) et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique des di-imines-1.2 à chaînes ouverte ou fermée conduit à des composés dihydro-1.4 aisément réoxydables en di-imines. On obtient ainsi un nouveau type d'ènediamine-1.2.

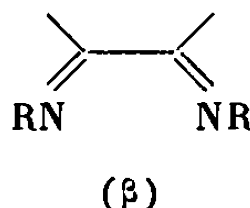
La réduction électrochimique du noyau pyrazine a fait l'objet de quelques études [([2]), ([3])]. Les études ont montré qu'il y a consommation de deux électrons et de deux ou trois protons selon le pH du milieu (à cause de la basicité du produit de réduction). Il y a formation d'un dérivé dihydro-1.4 aisément réoxydable en composé de départ.

Selon les composés et la zone de pH le processus est réversible, ou s'éloigne plus ou moins de la réversibilité [([2]), ([3])].

Il était intéressant de voir si l'aromaticité du noyau pyrazine jouait un rôle déterminant dans ce comportement. Nous avons donc entrepris l'étude de quelques di-imines-1.2 à chaîne fermée (α) ou ouverte (β) :



(α)



(β)

1. Préparation des composés. — *a. A chaîne fermée.* La diphényl-2.3 dihydro-5.6 pyrazine (I) a été synthétisée selon ([4]) et le diméthyl-2.3 dihydro-5.6 pyrazine (II) suivant ([5]). La phényl-2 méthyl-3 dihydro-5.6 pyrazine (III) a été obtenue par action de l'éthylènediamine sur $C_6H_5-CO-CO-CH_3$.

b. A chaîne ouverte. Nous avons préparé la biscyclohexylimine du benzile (VI) selon ([6]) et le benzile dianil selon ([7]).

2. Propriétés. — *a.* Les spectres R. M. N. des dérivés (II) et (III) sont intéressants; on a, en effet, mis en évidence un couplage lointain à travers l'azote entre les groupes méthyles et les groupes CH_2 du cycle.

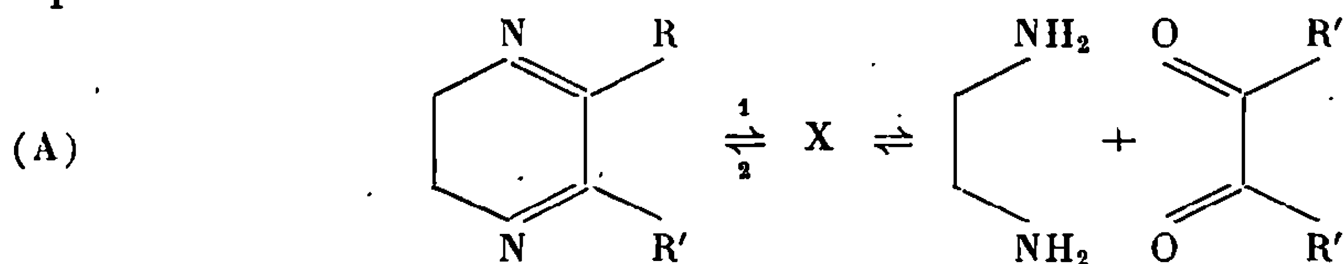
b. Les spectres ultraviolets de (II) montrent que le cycle dihydro-5.6 pyrazine présente deux bandes caractéristiques, l'une à 224 mμ ($\varepsilon = 1300$), et l'autre à 331 mμ ($\varepsilon = 150$). Le remplacement d'un méthyl par un phényl provoque l'apparition d'une bande à 264 mμ ($\varepsilon = 3000$), d'un épaulement vers 225-230 mμ ($\varepsilon = 4000$-5000) et déplace la deuxième bande vers les grandes longueurs d'ondes ($\lambda_{max} = 341$ mμ; $\varepsilon = 310$); le dérivé (I) présente un maximum à 223 mμ ($\varepsilon = 12100$), un autre à 284 mμ ($\varepsilon = 5100$) et la deuxième bande ayant subi un léger déplacement bathochrome ($\lambda_{max} = 350$ mμ; $\varepsilon = 550$).

Le passage du benzile à la monocyclohexylimine (VII) ([10]) se manifeste par un net déplacement hypsochrome : $\lambda_{max} = 252$ mμ contre $\lambda_{max} = 264$ mμ pour le benzile; la diimine (VI) a un maximum voisin de la monoimine ($\lambda_{max} = 251$ mμ; $\varepsilon = 25\,000$).

c. Hydrolyse. — La connaissance du comportement à l'hydrolyse des dérivés était importante puisque les réductions électrochimiques ont été réalisées en milieu partiellement aqueux.

L'hydrolyse dés imines simples a été étudiée [([8]), ([9])]. D'une façon générale il y a hydrolyse réversible en dérivés carbonylés selon des processus soumis à la catalyse généralisée acidobasique.

Nous avons montré que les di-imines-1.2 à chaîne fermée forment un équilibre :

(A) 

les réactions dans le sens 1 et 2 étant catalysées par les acides et les bases. La stabilité de ces dérivés est nettement plus élevée que celle des imines simples et croît dans l'ordre (III) ∾ (II) < (I). Ainsi une solution diluée ($10^{-4} < C < 2.10^{-3}$) contenant de l'éthylènediamine (C = 0,07 M), de l'acide phosphorique (C = 0,1 M en PO_4) à pH 6,2, montre que dans l'équilibre (A) le pour-cent de (II) et de (III) est d'environ 80 % alors qu'il est supérieur à 99 % pour (I). Il est évidemment probable que l'équilibre (A) procède par l'intermédiaire d'une monoimine à chaîne ouverte.

Les di-imines à chaînes ouvertes semblent nettement plus stables. Ainsi le composé (VI) s'hydrolyse très lentement même à pH 1; de ce fait on a pu mettre enévidence une basicité faible ($pK_{AH^+} = 3{,}3_5$). La monocyclohexylimine est par contre rapidement hydrolysée en benzile à pH < 4.

Remarque. — La grande stabilité de la di-imine à chaîne ouverte peut être expliquée par l'encombrement des groupes cyclohexyles, par analogie avec les imines simples $R_1C(NR)R_2$ qui sont beaucoup plus stables lorsque R est volumineux. La différence de stabilité et de spectre ultraviolet entre les dérivés à chaîne fermée et ouverte est peut-être due également à la configuration qui est syn pour les premiers et probablement anti pour les derniers.

3. Réduction électrochimique. — *a. Composés à chaîne fermée.* — Le dérivé (I) présente des polarogrammes bien définis ($C = 10^{-3}$ M; CH_3OH, 20 %; 6 < pH < 13) dont le potentiel de demi-vague (volts-E. C. S.) varie linéairement avec le pH ($E_{1/2} = -0{,}1 - 0{,}07$ pH). Une électrolyse à potentiel contrôlé ($C = 2.10^{-3}$; CH_3OH, 40 %; $E_{ECS} = -0{,}9$ V; pH 7) sous argon montre que le nombre de Faraday est voisin de 2. La solution jaune obtenue donne une vague anodique très nette de $E_{1/2}$ très voisin sinon identique à celui de la vague cathodique de (I) enregistrée

dans les mêmes conditions. La solution électrolysée laissée à l'air se réoxyde rapidement en produit de départ. Par analogie avec le comportement des dérivés de la pyrazine [2], il est logique de conclure qu'il s'agit d'un dérivé dihydro-1.4.

Les valeurs de $E_{1/2}$ pour les composés (I), (II) et (III) sont très voisines, ce qui montre que la nature des radicaux en -2.3 a peu d'influence sur la réductibilité. Par contre, ces composés sont nettement plus réductibles que la pyrazine [2] ou la quinoxaline [3]. Par exemple, à pH 7 on a pour (I), (II), (III), $E_{1/2} \simeq -0{,}4$ V alors qu'il est de $-0{,}67$ V pour la quinoxaline [3] et de $-0{,}87$ V pour la pyrazine [2], ce qui semble montrer que l'aromaticité rend plus difficile la réduction du groupe —N=C(|)—C(|)=N—.

Pour essayer isoler les produits de réduction du composé (I), nous avons mis au point des électrolyses préparatives de la dihydro-1.4 quinoxaline. Ce composé a été obtenu par réduction chimique de la quinoxaline [11]. Nous l'avons obtenu très facilement par réduction électrochimique sous argon d'une solution de quinoxaline dans l'alcool dilué en milieu basique. A la fin de l'électrolyse, on le recueille par filtration; on le lave à l'eau et à l'éther de pétrole (F 157°C; Rdt 20 %). Le spectre infrarouge est identique à celui décrit dans la littérature.

Nous avons alors effectué des électrolyses à potentiel contrôlé de (I) [$C = 2{,}12.10^{-2}$ mole/l; H_2O, 20 %; DMF, 80 %; $E_{ECS} = -1{,}6$ V; $(C_2H_5)_4NClO_4$, $3{,}4.10^{-2}$ mole/l].

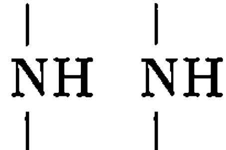
Le produit recueilli est impur et contient une grande quantité de produit de départ par suite de sa grande oxydabilité, malgré les précautions que nous avons prises (toutes les opérations ont été effectuées sous argon). Nous allons tenter d'autres modes opératoires pour essayer d'isoler le produit de réduction pur.

b. Composés à chaîne ouverte. — Nous n'avons achevé l'étude que du composé (VI), l'étude du benzile dianil étant en cours. Les polarogrammes tracés dans des conditions voisines de celles des composés (I), (II), (III) montrent des phénomènes d'adsorption qui ne disparaissent pas par addition de substance tensioactives. On ne peut pas, en particulier, mesurer correctement les valeurs $E_{1/2}$. Par contre, une électrolyse dans le DMF [$C = 1{,}35.10^{-2}$ mole/l; DMF, 80 %; H_2O, 20 %; $(C_2H_5)_4NClO_4$, $2{,}62.10^{-2}$ mole/l; $E_{ECS} = -2{,}10$ V] fournit un précipité. A la fin de l'électrolyse, en opérant sous argon, on filtre, sèche et recristallise le précipité jaune (F 100-102°; Rdt 80 %). Laissé à l'air, il s'oxyde rapidement en (VI). Un chromatogramme sur couche mince (gel de silice « GF 254 », éluant : C_6H_6) montre qu'il est pur et que son R_f est beaucoup plus petit (0,12) que celui de (VI) (0,38). En solution (exemple : $CHCl_3$) l'oxydation est très rapide (quelques minutes). Nous pensons qu'il s'agit de l'ène-diamine $C_6H_5C(NH(C_6H_{11}))=C(NH(C_6H_{11}))C_6H_5$. En effet, ni le produit de réduction à 4 H : le N, N'-dicyclohexyl-1.2 diphényléthylène-

diamine, ni la cyclohexylimine du diphényl-1.2 cyclohexylamino-2 éthane one-1 ne présentent les propriétés de (VII).

En conclusion, il semble que la réduction électrochimique des di-imines-1.2 à chaîne ouverte ou fermée conduise à des ène-diamines-1.2, c'est-à-dire qu'on observe un comportement analogue à celui des dérivés à noyau pyrazine. Le comportement de tous ces composés provient donc du système : di-imines-1.2.

Les produits de réductions préparés de cette façon sont des ène-diamines-1.2 d'un type R—C═C—R inconnu jusque-là ([12]).



Nous nous proposons de poursuivre l'étude des di-imines-1.2 à chaîne ouverte ou fermée et de préciser par polarographie oscillographique la réversibilité des systèmes diimines ⇄ ène-diamines.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) Cette publication fait partie de la thèse de J. Pinson.

(2) J. Volke, D. Dumanović et V. Volková, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 30, 1965, p. 246.

(3) M. P. Strier et J. C. Cavagnol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4331.

(4) Q. Brewster, *J. Chem. Ed.*, 16, 1939, p. 566.

(5) T. Ishiguro et M. Matsumura, *Yakugaku Zasshi*, 78, 1958, p. 229; *C. A.*, 52, 11862 *a*.

(6) I. Ugi et U. Fetzer, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2239.

(7) G. Reddelien, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 2718.

(8) R. L. Reeves, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3332.

(9) E. H. Cordes et W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2843.

(10) A. Padwa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4365.

(11) J. Hamer et R. E. Holliday, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2488.

(12) L. Duhamel, P. Duhamel, H. Malandain et D. Lefèvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4642 et références citées.

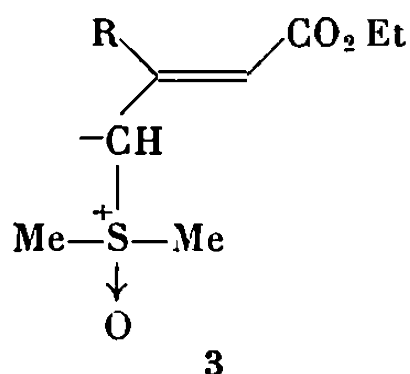
(Laboratoire de Chimie organique structurale et Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transfert de méthylène sur les cétones α, β-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Claude Dumont**, **Michel Vidal** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

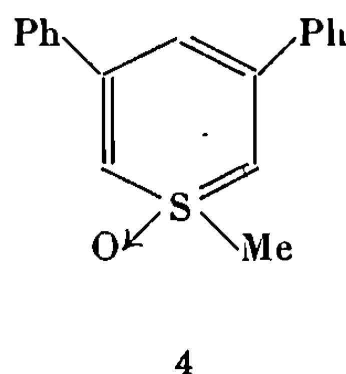
L'action du méthylure de diméthylsulfonium sur les cétones α, β-acétyléniques conduit à un époxyde acétylénique et, par isomérisation, à une cétone α-allénique; le méthylure de diméthylsulfoxonium ne fournit que des traces d'époxydes. Un transfert de méthylène sur la triple liaison n'a pas pu être mis en évidence.

Il est connu [(1) à (6)] que le méthylure de diméthylsulfonium 1 et le méthylure de diméthylsulfoxonium 2 réagissent de la même façon avec les cétones saturées (formation d'un époxyde) mais différemment sur une énone conjuguée : 1 conduit à un époxyde éthylénique, mais 2 donne une cétone α-cyclopropanique.

La réactivité, dans les mêmes conditions, d'une triple liaison est moins connue : on ne connaît pas de tentative de transfert de méthylène sur une triple liaison par action de 1, mais on a montré que 2 conduit, avec des esters α, β-acétyléniques, à un ylure d'addition 3, stable ou non selon la nature de R [(7), (8), (9)].



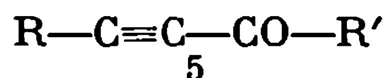
3



4

Par ailleurs, la propiolophénone, réagissant avec 2, donne un thiabenzène stable 4 (10).

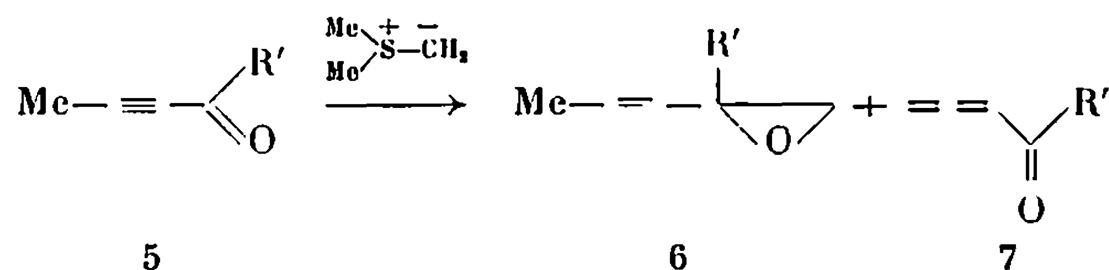
L'action des ylures du soufre (et de 2 en particulier) sur les cétones α, β-acétyléniques pouvait, *a priori*, constituer une voie d'accès aux cétones α-cyclopropéniques encore très difficile à atteindre. Nous résumerons les tentatives de transfert de méthylène que nous avons effectuées, par réaction de 1 et de 2, sur les cétones acétyléniques 5 *a* à 5 *f*.



	5 *a*.	5 *b*.	5 *c*.	5 *d*.	5 *e*.	5 *f*.
R.........	H	H	Me	Me	Me	tBu
R'........	Me	Et	Me	Et	Ph	Me

1. Action du méthylure de diméthylsulfonium (1). — L'addition de la cétone acétylénique à la solution de méthylure est conduite rapidement (15 mn), car un contact plus prolongé des réactifs diminue le rendement en augmentant la formation de polymères.

L'action de 1 sur les cétones méthylées 5 *c*, 5 *d*, 5 *e* conduit à un mélange d'époxyde acétylénique 6 et de cétone α-allénique 7 isomère de la cétone α, β-acétylénique initiale.



La réaction est donc sélective : le transfert de méthylène se fait uniquement sur le groupement carbonyle comme dans le cas des cétones α, β-éthyléniques. Bien que l'on récupère très peu de la cétone acétylénique le rendement en époxyde reste toujours faible (25 à 30 %). Ceci peut s'expliquer par l'importance de la réaction d'isomérisation en cétone α-allénique 7, susceptible de se polymériser.

La structure des époxydes acétyléniques a été déterminée par l'étude de leurs spectres : ils présentent en infrarouge les bandes caractéristiques du cycle époxydique (850, 1280, 3 045 cm^{-1}) et de la triple liaison ($\simeq$ 2 240 cm^{-1}); en R. M. N. la présence d'un système AB ($J \simeq 6$ Hz) est très caractéristique. Dans un cas (6 *c*, R′ = Me), la comparaison a été possible avec un échantillon authentique préparé selon [11].

La cétone allénique 7 n'existe souvent qu'à l'état de traces dans le mélange réactionnel; nous l'avons mise en évidence dans tous les cas par analyse infrarouge de la fraction volatile brute. L'hexadiène-1,2 one-4 a pu être isolée (infrarouge : $\nu(C-H) = 3\,063$ cm^{-1}, $\nu(=C=) = 1965$, 1940 cm^{-1}, $\nu(C=O$ conj.$) = 1686$ cm^{-1}, $\delta(CH_2) = 871$ cm^{-1}). Le spectre R. M. N. et les données de la littérature confirment la structure proposée. L'isomérisation des cétones acétyléniques en cétone α-allénique met sans doute en jeu la catalyse basique par le méthylure de diméthylsulfonium.

La diméthyl-2,2 hexyne-3 one 5 *f*, qui ne peut s'isomériser en cétone α-allénique, nous a fourni le rendement le plus élevé en époxyde acétylénique (50 %). Par contre, les cétones acétyléniques vraies 5 *a*, 5 *b* ne fournissent que des traces d'époxydes; toutefois, la cétone n'est pas récupérée en fin de réaction et il est possible que l'époxyde acétylénique se forme, mais se polymérise dans le milieu réactionnel.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau I.

TABLEAU I.

Cétones acétyléniques.	Rendement (%) en époxyde.	Rendement (%) en cétone allénique.
5 *a*	Traces	–
5 *b*	»	–
5 *c*	25	Traces
5 *d*	30	15
5 *e*	30	Traces
5 *f*	50	0

Les constantes physiques des époxydes ainsi obtenus sont les suivantes :

Méthyl-2 *époxy*-1,2 *pentyne*-3 (6 *c*), $É_{80}$ 67°C; n_D^{20} 1,4435 :

R. M. N. : $\delta(CH_3) = 1,44$, *s*, (3); $\delta(\equiv C-CH_3) = 1,81$, *s*, (3); $\delta(H_A) = 2,8$, $\delta(H_B) = 2,55$, $J_{AB} = 6$ Hz;

Infrarouge : $\nu(C\equiv C) = 2\,243$ cm^{-1}; (époxyde) = 3 045, 1280 et 850 cm^{-1}.

Éthyl-2 *époxy*-1,2 *pentyne*-3 (6 *d*), $É_{40}$ 66°C; n_D^{20} 1,4455 :

R. M. N. : $\delta(\underline{CH_3}-CH_2) = 1,05$, *t*, (3); $\delta(CH_3-\underline{CH_2}) = 1,65$, *q*, (2); $\delta(\equiv-CH_3) = 1,82$, *s*, (3); $\delta(H_A) = 2,7$, $\delta(H_B) = 2,54$, $J_{AB} = 6$ Hz;

Infrarouge : $\nu(C\equiv C) = 2\,240$ cm^{-1}, $\nu(C-H) = 3\,045$ cm^{-1}; (époxyde) = 1272 et 855 cm^{-1}.

Phényl-2 *époxy*-1,2 *pentyne*-3 (6 *e*), n_D^{20} 1,5490 :

R. M. N. : 5 H aromatiques, $\delta = 7,1\text{-}7,6$ (*m*) (5), $\delta(CH_3) = 1,90$, *s*, (3); $\delta(H_A) = 2,77$, $\delta(H_B) = 3,23$, $J_{AB} = 7$ Hz;

Infrarouge : $\nu(C\equiv C) = 2\,242$ cm^{-1}; (époxyde) = 895 et 1300 cm^{-1}.

Triméthyl-2,5,5 *époxy*-1,2 *hexyne*-3 (6 *f*), $É_{17}$ 54°C; n_D^{20} 1,4362 :

R. M. N. : $\delta(C-(CH_3)_3) = 1,23$, *s*, (9); $\delta(CH_3) = 1,47$, *s*, (3); $\delta(H_A) = 2,78$, $\delta(H_B) = 2,55$, $J_{AB} = 6,1$ Hz;

Infrarouge : $\nu(C\equiv C) = 2\,255$, 2 218 cm^{-1}, $\nu(C-H) = 3\,040$ cm^{-1}, (époxyde) = 1287 et 855 cm^{-1}.

Les spectres R. M. N. ont été enregistrés sur un appareil « Perkin-Elmer » R 10, (CCl_4, TMS, δ en 10^{-6}). H_A et H_B désignent respectivement les protons en *cis* et *trans* par rapport à la triple liaison. Les analyses sont satisfaisantes.

2. ACTION DU MÉTHYLURE DE DIMÉTHYLSULFOXONIUM (2). — Nous avons étudié l'action de cet ylure, en solution dans le DMSO ou le THF, sur les cétones acétyléniques 5 *a*, *b*, *c*, *d*. Après une réaction limitée à 15 mn comme précédemment, dans tous les cas on obtient par distillation deux fractions :

— une fraction volatile qui contient l'époxyde 6 (Rdt 5 à 10 %);

— une fraction lourde que nous n'avons pu purifier par distillation ou C. P. V. et dont le spectre infrarouge présente un massif d'absorption entre 1580 et 1680 cm^{-1}.

L'analyse infrarouge du mélange réactionnel brut permet d'affirmer que la réaction ne conduit pas à la cétone α-cyclopropénique. Les bandes d'absorption infrarouges de tels composés sont, en effet, très caractéristiques [$\nu(\triangle) = 1816$ cm^{-1} pour les alkyl-1 acétyl-2 cyclopropènes et $\simeq 1720$ cm^{-1} pour les acétyl-1 cyclopropènes] et sont totalement absentes du spectre. La formation d'un ylure d'addition, instable, semble alors plausible; J. Ide et Y. Kishida ont d'ailleurs signalé la très grande insta-

bilité des ylures obtenus par réaction du méthylure de diméthylsulfoxonium sur les esters α, β-acétyléniques.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1353.
(2) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 169.
(3) C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1021; J. C. Bloch, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 419.
(4) V. Franzen et H. E. Driessen, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1881.
(5) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1345.
(6) C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1392.
(7) C. Kaiser, B. M. Trost, J. Beeson et J. Weinstock, *J. org. Chem.*, 11, 1965, p. 3972.
(8) J. Ide et Y. Kishida, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1787.
(9) E. Winterfeldt, *Angew, chem.*, Int. Ed., 1967, p. 423.
(10) A. G. Hortmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4972.
(11) F. Ya. Perveev, *Zh. Obshch. Khim.*, 19, 1949, p. 1303.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences de Grenoble,
Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déplacement nucléophile d'halogénures hydroxybenzyliques par les composés indoliques en milieu aqueux.* Note de MM. MICHEL WAKSELMAN, GUY DECODTS et MICHEL VILKAS, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Dans un mélange dioxanne-eau à pH 3,5, les halogénures ortho et para-hydroxybenzyliques alcoylent la position 3 de l'indole et la position 2 du scatole, avant toute solvolyse.

La C-alcoylation en position 3 ou 2 de composés indoliques s'effectue lorsque l'agent alcoylant a un caractère cationique marqué [*cf.* ([1]) et réf. cit.]. Un brevet décrit l'alcoylation de l'indole par les alcools en milieu acide et dans des conditions draconiennes ([2]). Nous avons observé récemment que les cations hydroxybenzyliques, obtenus par action de l'éthérate du trifluorure de bore sur les hydroxyméthyl-phénols, réagissent préférentiellement avec la position 3 de l'indole ([1]).

Freter a étudié l'alcoylation du diméthyl-1.2 indole par le bromure d'allyle dans un mélange acide acétique-acide phosphorique 2 N ([3]). Il a isolé un produit de monosubstitution en 3 accompagné d'un composé provenant probablement d'une disubstitution suivie de transposition.

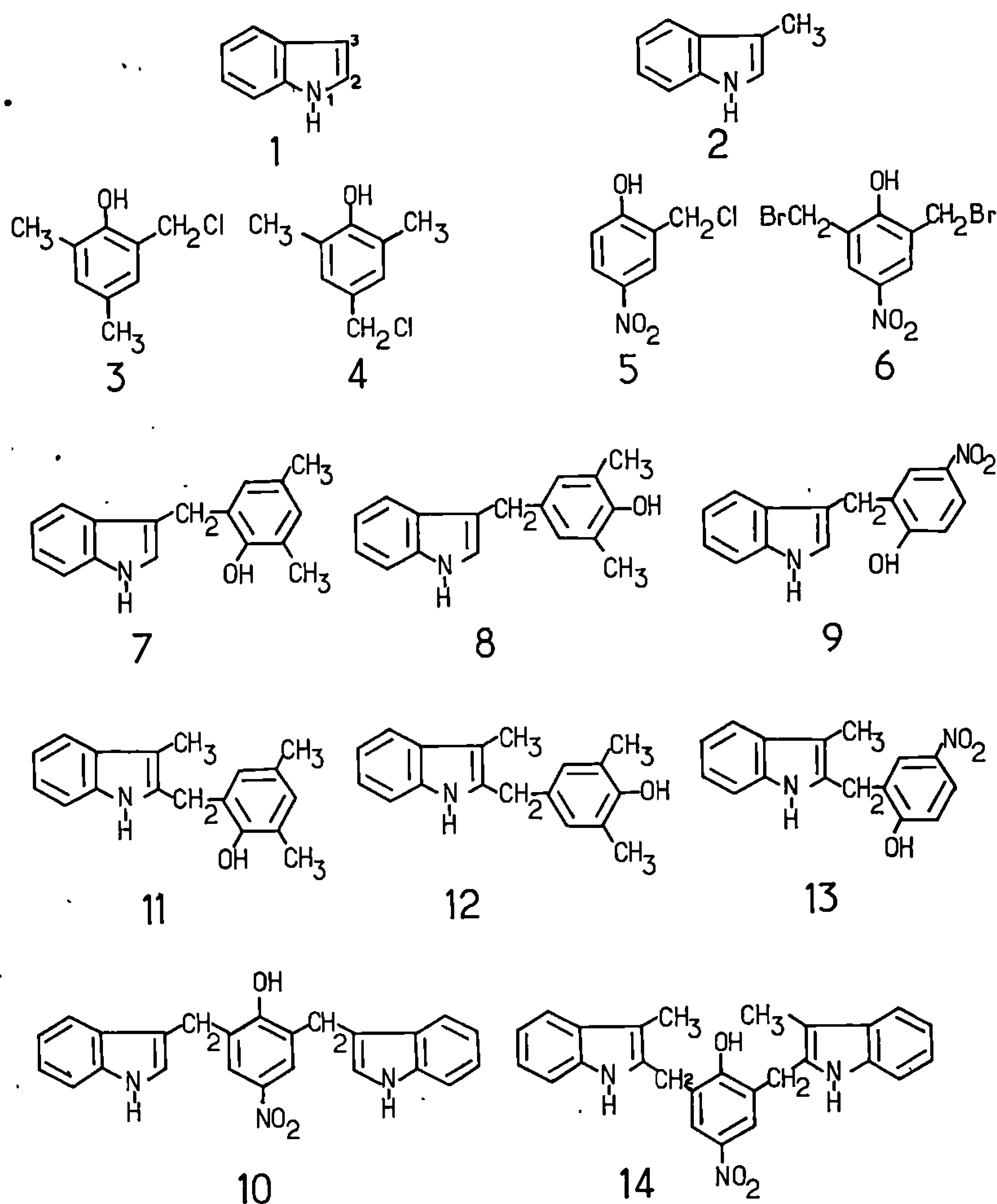
Koshland a préconisé l'emploi du bromométhyl-2 nitro-4 phénol comme réactif coloré sélectif permettant la détermination quantitative de résidus tryptophane dans les protéines en milieu aqueux et à pH 3 [([4]), ([5]), ([6])]. Dans le cas des peptides comme dans celui du tryptophane lui-même les produits de condensation n'ont pas été caractérisés jusqu'à présent.

TABLEAU I.

Composé indolique.	Halogénure hydroxy-benzylique.	Produit obtenu.	F (°C).	Rdt (%).	F_{litt} ([1]) (°C).
1	3	7	113	70	113
	4	8	137	75	137
	5	9	183-183,5	85	–
	6	10	177-178,5	45	–
2	3	11	108	25	108
	4	12	140	68	–
	5	13	146,5-147,5	58	–
	6	14	155	30	–

Nous avons voulu étudier, dans les conditions de solvolyse de l'halogénure, la réaction de l'indole 1 et du scatole 2 avec différents halogénures ortho- et para-hydroxybenzyliques : chlorométhyl-2 diméthyl-4.6 phénol 3, chlorométhyl-4 diméthyl-2.6 phénol 4, chlorométhyl-2 nitro-4 phénol 5 et dibromométhyl-2.6 nitro-4 phénol 6.

Pour cela nous avons additionné goutte à goutte en une demi-heure, à 25°C, une solution dioxannique d'halogénure (2.10^{-3} mole) à une solution du composé indolique (4.10^{-3} mole) dans un mélange à volumes égaux de dioxanne et de solution aqueuse saturée de tartrate acide de potassium (tampon de pH 3,5 environ dans l'eau). L'agitation est poursuivie pendant une demi-heure. Après extraction à l'éther, les produits réactionnels ont été isolés par chromatographie sur « Florisil » (tableau I).



Nous avons pu identifier directement les produits 7, 8 et 11 avec des composés obtenus dans un travail précédent [1]. Les produits nouveaux 9, 10, 12, 13 et 14 ont été caractérisés par leur analyse élémentaire et par comparaison de leurs spectres infrarouge et R. M. N. avec ceux des produits déjà connus. En particulier ils présentent tous en infrarouge dans le chloroforme une bande fine à 3 490 cm^{-1} caractéristique du groupement N—H indolique, et en R. M. N. dans le deutériochloroforme un singulet vers 4.10^{-6} dû au méthylène benzylique. Il n'y a donc pas de N-alcoylation, ni formation

d'indolénines disubstituées en 3. Cela ne laisse subsister aucune ambiguïté concernant la structure des produits d'alcoylation du scatole. Quant aux dérivés de l'indole la substitution en 3 normalement attendue est prouvée par la présence en R. M. N. d'un multiplet centré vers $6{,}6\text{-}6{,}9.10^{-6}$ dû à l'hydrogène en 2.

Nous avons donc observé une monosubstitution en 3 pour l'indole et en 2 pour le scatole. Ce dernier résultat laisse présumer que la réaction de Koshland débute par une alcoylation sur la position 2 du tryptophane; nous avons entrepris de vérifier cette hypothèse.

(1) M. Wakselman, G. Decodts et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 135.
(2) Imperial Chemical Industries Ltd, Ger. Pat. n° 534.552 (8 octobre 1930); *Chem. Abstr.*, 26, 1932, p. 995.
(3) K. R. Freter, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2628.
(4) D. E. Koshland Jr, Y. D. Karkhanis et H. G. Latham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1448.
(5) H. R. Horton et D. E. Koshland Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1126.
(6) T. E. Barman et D. E. Koshland Jr, *J. Biol. Chem.*, 242, 1967, p. 5771.

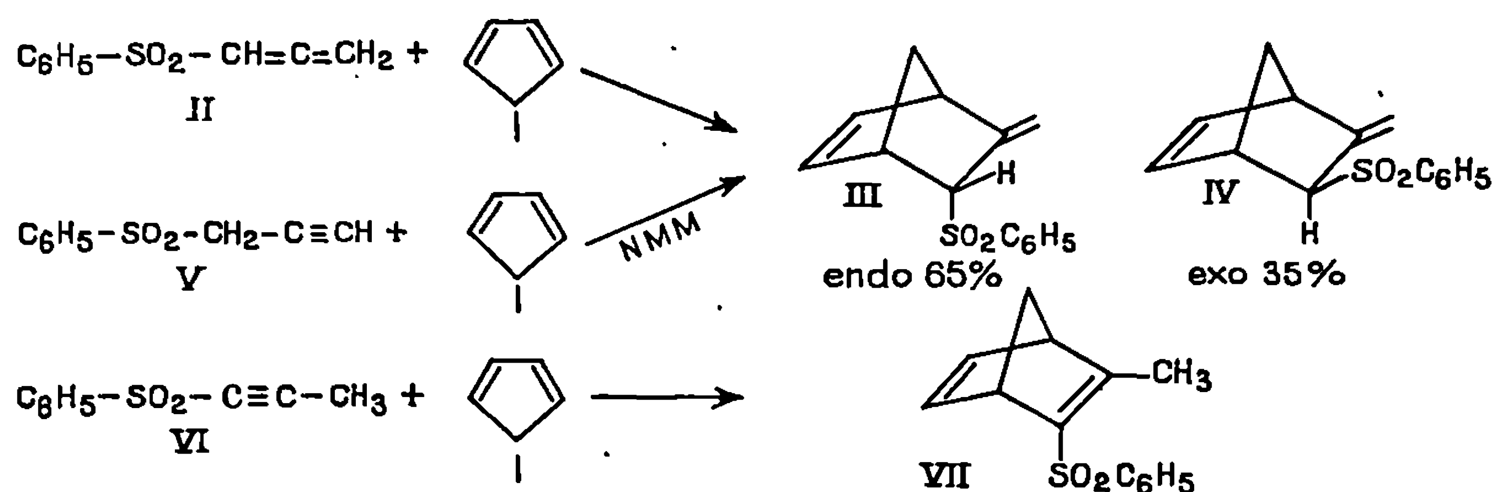
(*Laboratoire de Chimie organique biologique*, Bâtiment 420,
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les sulfones alléniques et acétyléniques dans la réaction de Diels et Alder,* Note (*) de MM. **Louis Veniard, Jean Benaïm** et **Guy Pourcelot**, présentée par M. Henri Normant.

Les sulfones acétyléniques et alléniques opposées à des diènes conjugués, cyclopentadiène et hexachlorocyclopentadiène, conduisent à des dérivés du bicycloheptène dont la stéréoisomérie a été établie.

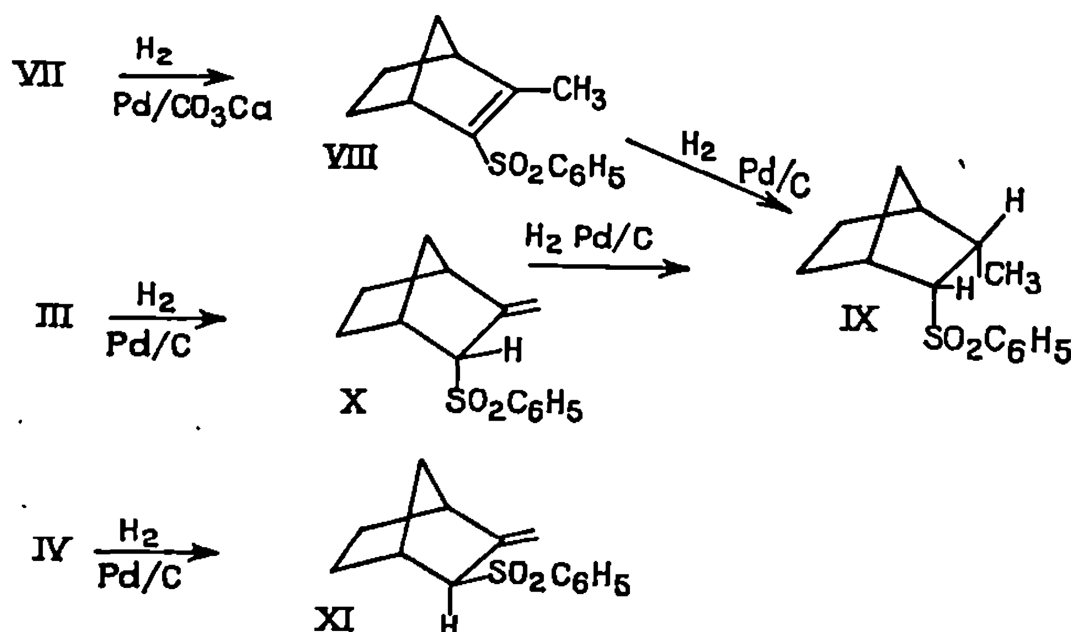
Peu d'exemples de synthèse diénique avec des philodiènes alléniques ont été décrits [(1) à (4)], alors que cette même réaction paraît mieux étudiée dans le cas des philodiènes acétyléniques [(1), (5)]. Dans ces deux séries, aucun travail, à notre connaissance, ne fait état de philodiènes possédant le groupe activateur sulfone. Signalons toutefois que la réaction de Diels et Alder a été décrite dans la série des sulfones vinyliques [(6), (7), (8)].

La réaction d'addition du cyclopentadiène (I) sur la phényl propadiényl sulfone (II) (10) [1 h au reflux du benzène] conduit au mélange des deux isomères endo (III) [65 %] et exo (IV) [35 %] du méthylène-3 benzène sulfonyl-2, bicyclo-(2 : 2 : 1) heptène-5 (pourcentage déterminé par R. M. N.). Le même résultat est obtenu lorsque la phényl-propyne-2 yl-1 sulfone (V) (10) est condensée sur le cyclopentadiène en présence de N-méthyl-morpholine (NMM); l'isomérisation de cette sulfone (V) en son isomère allénique (II) précède l'addition. Dans le cas de la phényl-propyne-1 yl-1 sulfone (VI) (10) il n'apparaît évidemment qu'un seul adduit (VII).



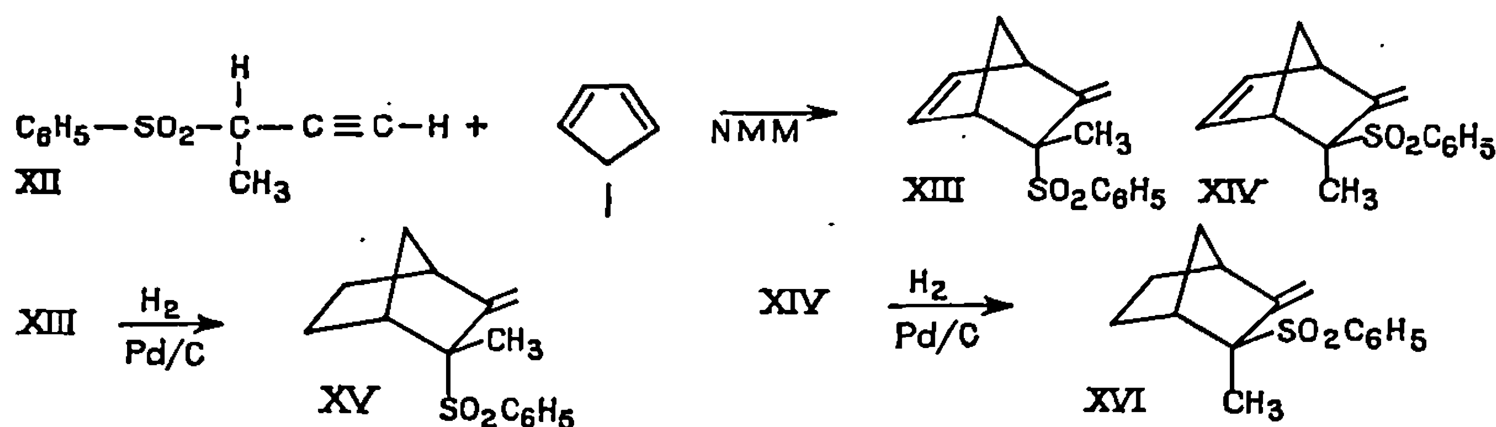
La séparation des isomères (III) et (IV) est effectuée par chromatographie préparative en couche mince (silice, hexane-acétate d'éthyle-4 : 1); leur stéréoisomérie a pu être déterminée par hydrogénation catalytique

et R. M. N. La semi-hydrogénation du diène (VII) fournit l'éthylénique (VIII) et l'hydrogénation totale le saturé (IX). Dans cette dernière étape l'hydrogène s'additionne en exo comme il a été observé dans un cas analogue ([1]). Dans les mêmes conditions, l'isomère (III) fournit successivement l'éthylénique (X), puis un composé saturé identique à (IX); quant au diène (IV) il fournit par semi-hydrogénation l'éthylénique (XI).



L'examen des spectres R. M. N. confirme les configurations attribuées aux isomères précédents; le déplacement relatif des protons endo et exo est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature sur des squelettes analogues ([9]).

Comme dans le cas précédent, la réaction d'addition du cyclopentadiène (I) sur la phényl-(butyne-1, yl-3) sulfone (XII) ([10]) [24 h au reflux du toluène] conduit à la formation des isomères (XIII) et (XIV) séparés par chromatographie en couche mince (silice, hexane-acétate d'éthyle-4 : 1).



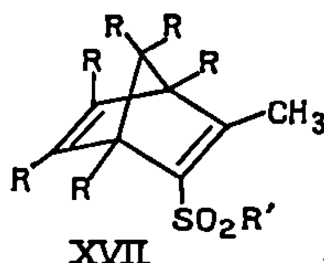
Les attributions de configuration des diènes (XIII) et (XIV) ont été faites par l'examen des déplacements chimiques des méthyles qui sont influencés différemment par la double liaison 5-6. L'hydrogénation de cette double liaison supprime, évidemment, cette influence dans les composés (XV) et (XVI). Cette remarque a été mentionnée pour des structures analogues ([9]).

TABLEAU I.

Composés.	Rdt (%).	F (°C).	Infrarouge (cm^{-1}).	R. M. N. [$\delta.10^{-6}$. ($CDCl_3$)].
(III)..........	58 (*)	68-69	1660 et 1570	H exo 4,2
(IV)..........	35 (*)	58-59	1660 et 1570	H endo 3,5
(VII).........	78	70	1610 et 1560	CH_3 2,3 H—C=C—H 6,5
(VIII)........	80	64	1610	CH_3 2,3
(IX)..........	75	136	—.	—
(X)...........	80	102	1655	H exo 4
(XI)..........	80	76	1655	H endo 3,6
(XIII)........	25 (*)	É 200	1600	CH_3 exo 1,7
(XIV)........	45 (*)	(10^{-4} mm Hg)	1600	CH_3 endo 1,35
(XV).........	90	120	1660	CH_3 exo 1,5
(XVI)........	80	91	1660	CH_3 endo 1,35

(*) Pour-cent après séparation chromatographique.

L'étude a été étendue aux diènes synthèses entre l'hexachlorocyclopentadiène et des sulfones propynyliques pour former des adduits du type XVII.



XVII

Composé (XVII).

R.	R'.	Rdt (%).	É (°C/mmHg) ou F (°C).	Infrarouge (cm^{-1}).
H	C_2H_5	60	É 93/10^{-4}	1560 et 1620
Cl	C_2H_5	60	F 147	1595 et 1615
Cl	C_6H_5	90	F 125	1610

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4073.
(2) W. C. AGOSTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 111 et 86, 1964, p. 2638.
(3) M. BERTRAND et J. LEGRAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1967, p. 4336.
(4) P. KURTZ, H. GOLD et H. DISSELNKOTTER, *Ann.*, 1, 1959, p. 624.
(5) J. SAUER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1966, p. 211.
(6) S. GHERSETTI, G. MACCAGNANI et F. MONTANARI, *Gazz. Chim. Ital.*, 92, 1962, p. 1168.
(7) M. BONINCONTRO, G. MACCAGNANI et F. MONTANARI, *Gazz. Chim. Iiai.*, 89, 1959, p. 1564.
(8) E. BERTOTTI, G. LUCIANI et F. MONTANARI, *Gazz. Chim. Ital.*, 89, 1959, p. 1564.
(9) R. FRAZER, *Canad. J. Chem.*, 1962, p. 40-78.
(10) G. POURCELOT et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3024.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E.N.S.C.P., et équipe de recherche n° 11 du C.N.R.S., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

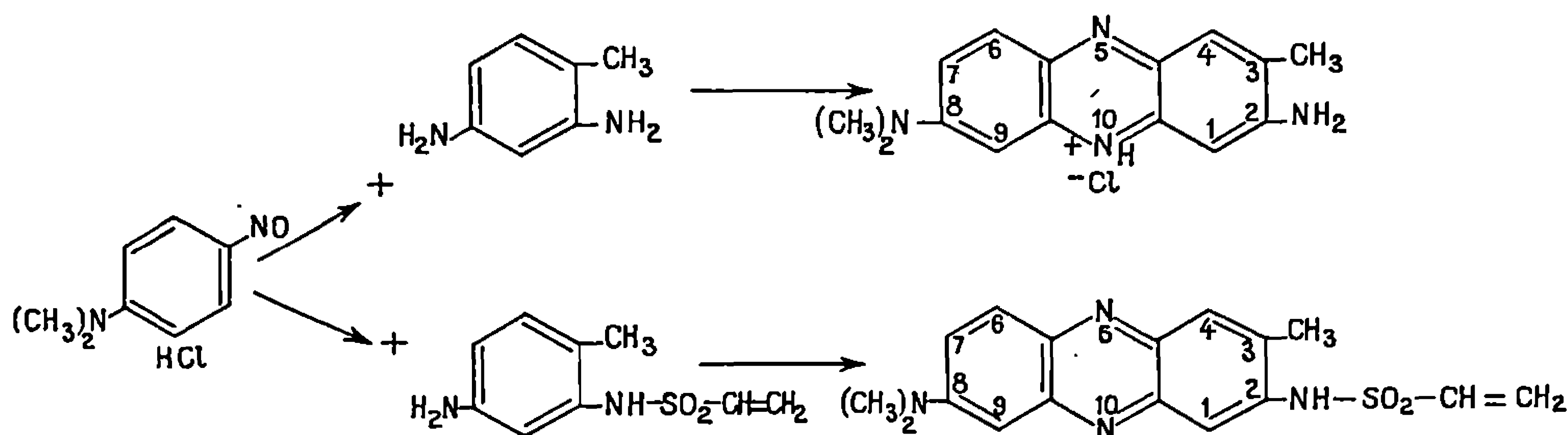
CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'un nouveau colorant azinique réactif.* Note (*) de MM. EUGÈNE RIESZ et SERGE WARSZAWSKI, présentée par M. Henri Normant.

Par condensation de la nitroso-4 diméthylaniline avec le vinylsulfonamido-2 amino-4 toluène, la vinylsulfonamido-2 méthyl-3 diméthylamino-8 phénazine a été synthétisée. Par condensation analogue avec le benzènesulfonamido-2 amino-4 toluène, la benzènesulfonamido-2 méthyl-3 diméthylamino-8 phénazine a été obtenue. Le premier colorant, étant réactif, teint le coton et la viscose, ce qui n'est pas le cas pour le deuxième.

La propriété du reste vinylsulfonamido, $CH_2=CH-SO_2-NH-$, de réagir avec des groupes $-OH$ de la cellulose, en formant des liaisons covalentes (cellulose$-O-CH_2-CH_2-SO_2-NH-$) a été utilisée jusqu'à présent pour obtenir des colorants azoïques réactifs contenant ce reste [1].

Pour synthétiser un colorant réactif azinique, contenant un reste vinylsulfonamido, nous avons chauffé en solution aqueuse, en introduisant un courant d'air, un équivalent de chlorhydrate de nitroso-4 diméthylaniline avec un équivalent de vinylsulfonamido-2 amino-4 toluène, qui remplaçait la toluylènediamine-2.4 utilisée par O. N. Witt [2] pour préparer d'une manière analogue un colorant basique. Nous avons séparé du mélange refroidi, la vinylsulfonamido-2 méthyl-3 diméthylamino-8 phénazine précipitée, qui teint en solution légèrement alcaline, le coton et la viscose en rose rouge.

Analyse : $C_{17}H_{18}N_4O_2S$, calculé %, C 59,61; H 5,30; N 16,37; S 9,37; trouvé %, C 60,15; H 5,68; N 16,28; S 9,25.



Pour obtenir le vinylsulfonamido-2 amino-4 toluène nous avons chauffé en solution chloroformique 1 équiv. d'amino-2 acétylamino-4 toluène [3] et 2 équiv. de $N(C_2H_5)_3$ avec 1 équiv. de bromo-2 éthanesulfochlorure-1, que nous avons introduit peu à peu. Du mélange devenu homogène, nous avons chassé le $CHCl_3$, traité le résidu avec de l'acétone filtré $N(C_2H_5)_3HCl$ et $N(C_2H_5)_3HBr$, chassé l'acétone, dissous le résidu dans NaOH à 10 % et précipité le dérivé vinylsulfamidique par HCl à 10 % (F 164°C après recristallisation dans l'eau).

Analyse : $C_{11}H_{14}N_2O_3S$, calculé %, C 51,93; H 5,55; N 11,02; S 12,61; trouvé %, C 51,80; H 5,76; N 11,18; S 12,31.

Le fait que le bromo-2 éthanesulfochlorure-1 réagit avec des amines en formant des vinylsulfonamides et un mélange de chlorhydrate et de bromhydrate de l'amine en question selon l'équation

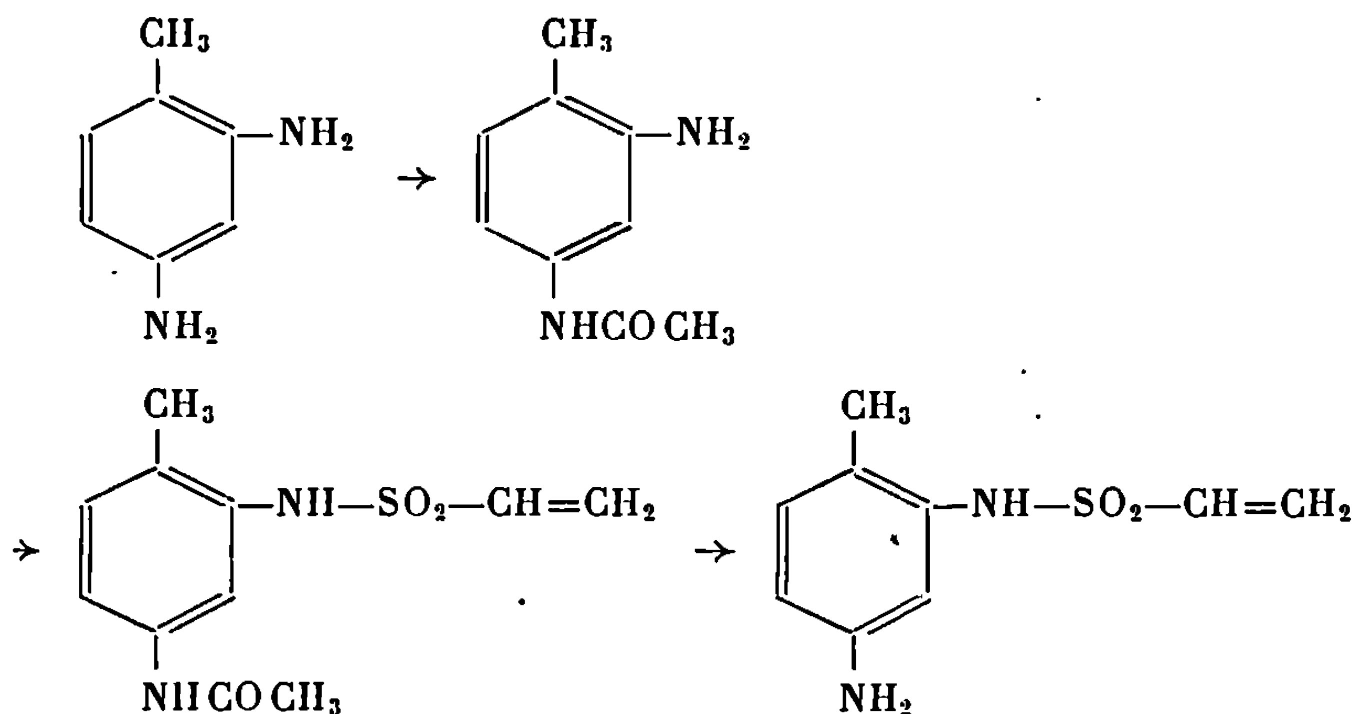


$$BrCH_2CH_2SO_2Cl + 3H_2NR \rightarrow CH_2{=}CH{-}SO_2{-}NHR + RNH_2HCl + RNH_2HBr$$

a été indiqué par E. Abderhalden et E. Riesz [4] ainsi que E. Riesz [5], tandis qu'une réaction analogue avec le chloro-2 éthanesulfochlorure-1 a été signalée par H. Leymann [6] et A. A. Goldberg [7].

La saponification du groupe CH_3CONH— du vinylsulfonamido-2 acétylamino-4 toluène (F 164°C) a été effectuée par chauffage avec NaOH à 10 %. On acidifie ensuite la solution avec CH_3COOH à pH 5 et l'on extrait le vinylsulfonamido-2 amino-4 toluène avec de l'éther, qui est ensuite chassé. Le résidu est dissous dans HCl dilué et l'amine libre est de nouveau précipitée à 0°C par NaOH dilué (à un pH 5) (F 136° après recristallisation dans l'isopropanol dilué).

Analyse : $C_9H_{12}N_2O_2S$, calculé %, C 50,90; H 5,70; N 13,20; S 15,11; trouvé %, C 50,40; H 5,72; N 13,18; S 15,10.



A titre comparatif, nous avons synthétisé la benzènesulfonamido-2 méthyl-3 diméthylamino-8 phénazine, en chauffant 1 équiv. de chlorhydrate de nitroso-4 diméthylaniline, en solution alcoolique diluée avec 1 équiv. de benzènesulfonamido-2 amino-4 toluène, en y introduisant un courant d'air. Le lendemain nous avons filtré le colorant sous forme de poudre rouge, soluble dans NaOH dilué, d'où il précipite par neutralisation par CH_3COOH. Il ne teint, en solution légèrement alcaline, ni le coton ni la viscose. Pour l'analyse le produit a été séché sous vide à 140°C en présence de P_2O_5.

Analyse : $C_{21}H_{20}N_4O_2S$, calculé %, C 64,25; H 5,14; N 14,29; S 8,17; trouvé %, C 64,20; H 5,39; N 14,15; S 8,12.

Le benzènesulfonamido-2 amino-4 toluène a été obtenu par condensation de l'amino-2 nitro-4 toluène [8] avec $C_6H_5SO_2Cl$ [9] et réduction [9] du benzènesulfonamido-2 nitro-4 toluène.

Le vinylsulfonamido-2 nitro-4 toluène se prêtait moins bien comme intermédiaire pour la synthèse de la vinylsulfonamido-2 méthyl-3 diméthylamino-8 phénazine, dont aussi les propriétés biologiques pourraient intéresser.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) B. A. S. F., Brevets allemands nos 832.149 et 1.107.356; Brevet anglais no 875.946; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 15970 *e*; 56, 1962, p. 11755 *d*; 59, 1963, p. 7687 *d*.

(2) O. N. Witt, *Chem. Ber.*, 12, 1879, p. 933 et 937; *Colour Index*, no 825.

(3) F. Tiemann, *Chem. Ber.*, 3, 1870, p. 221; F. Henrich, *Ber.*, 55, 1922, p. 3914.

(4) E. Abderhalden et E. Riesz, *Fermentf.*, 12, 1930, p. 198; *Chem. Abstr.*, 25, 1931, p. 491.

(5) E. Riesz, *Chem. Ber.*, 64, 1931, p. 1895; *Chem. Abstr.*, 25, 1931, p. 5404.

(6) H. Leymann, *Chem. Ber.*, 18, 1885, p. 871.

(7) A. A. Goldberg, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 464.

(8) F. Ullmann et E. Grether, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 337.

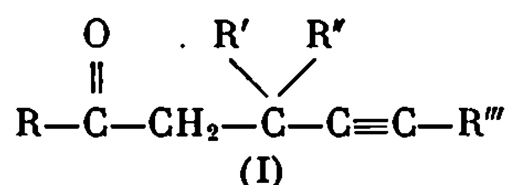
(9) G. Th. Morgan et F. M. G. Micklethwait, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 1294.

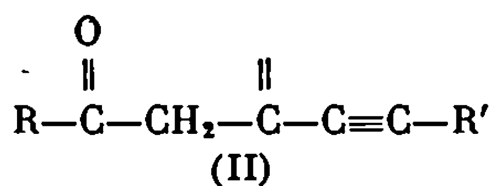
(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocyclisation de cétones γ, δ-acétyléniques énolisables. Nouvelle série d'hétérocycles cationiques contenant de l'oxygène et du phosphore.* Note (*) de MM. **Michel Simalty** et **Hilmi Chahine**, présentée par M. Henri Normant.

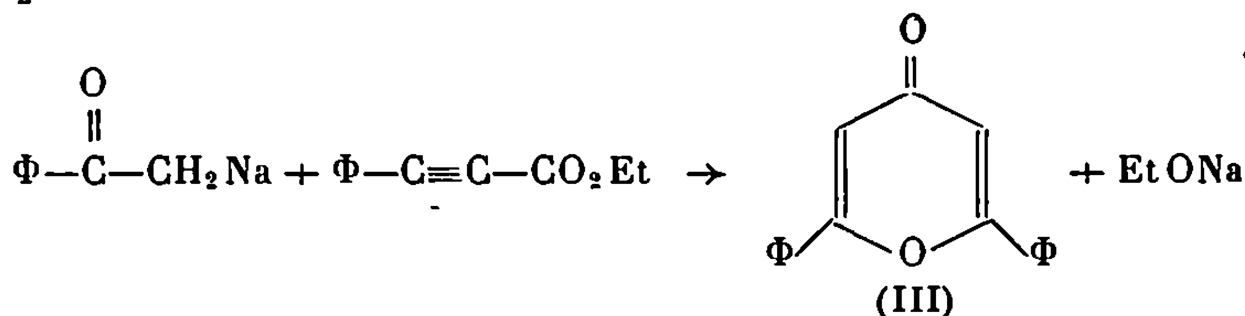
L'action des bromures α-cétoniques sur des phosphines α-acétyléniques conduit directement aux bromures de phosphonium dans lesquels l'atome de phosphore fait partie d'un hétérocycle oxygéné. Ce sont des bromures de phosphonia-4 pyrannes substitués. Les caractères ionique et hétérocyclique de ces composés sont mis en évidence ainsi que la nature non aromatique du cation.

A notre connaissance la littérature chimique ne contient pas de descriptions des produits du type (I) ou (II) isolables.





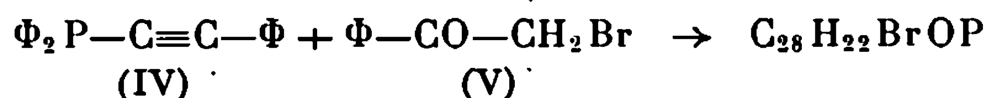
En revanche, la participation de ces cétones au cours de la formation des noyaux pyranniques paraît incontestable. Ainsi la diphényl-2.6 pyrone-4 (III), peut être préparée par action de l'acétophénone sodée sur le phénylpropiolate d'éthyle sans que la dicétone acétylénique intermédiaire puisse être mise en évidence ([1]). Comme l'addition des alcools sur les triples liaisons pour former des éthers vinyliques exige un milieu fortement basique, on peut raisonnablement considérer que l'éthylate de sodium, formé au cours de la condensation de Claisen est responsable de l'hétérocyclisation conduisant à la γ-pyrone (III) [([2d]), *voir* discussion, p. 165] :



Nos travaux concernant des synthèses de noyaux pyranniques par action des acylméthylènetriphénylphosphoranes ([2]), proposent comme intermédiaires des hétérocyclisations, des cétones γ, δ-acétyléniques du type (II), bien que le milieu réactionnel soit très peu basique (absolument sans commune mesure avec le milieu conduisant aux éthers vinyliques) et que dans certains cas, il puisse même être acide [([2e]), p. 204].

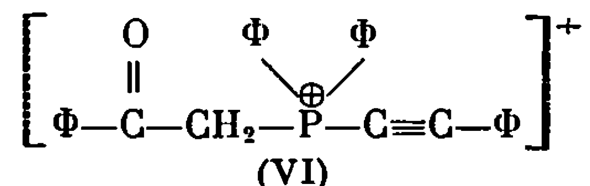
Le présent travail décrit une réaction d'hétérocyclisation du même type pour lequel aucun doute ne peut planer sur un rôle quelconque des agents basiques.

Si l'on oppose la diphénylphényléthynylphosphine (IV) [3] au bromure de phénacyle (V) même dans des solvants non polaires tels que le benzène,



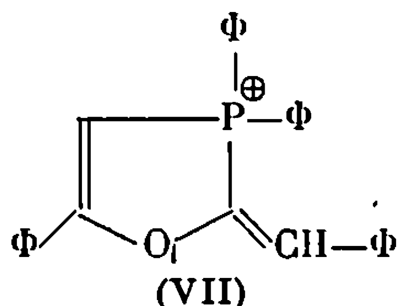
on obtient un produit dont la composition centésimale correspond à une simple addition. Le produit obtenu fond à 316-317°, il est insoluble dans les solvants non polaires. Son caractère salin peut être mis en évidence par double décomposition avec le perchlorate de sodium qui conduit au perchlorate du même cation, F 278-279°. Les spectres infrarouges des deux produits sont superposables sauf dans le domaine d'absorption de l'anion ClO_4^-.

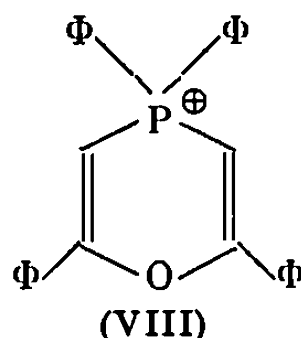
Les deux spectres infrarouges ne comportent plus de bandes caractéristiques de la fonction acétylénique substituée ni de bandes dans la région caractéristique de la fonction carbonyle. Ce fait exclut déjà une structure linéaire du cation phosphonium (VI) :



et fait penser à une hétérocyclisation.

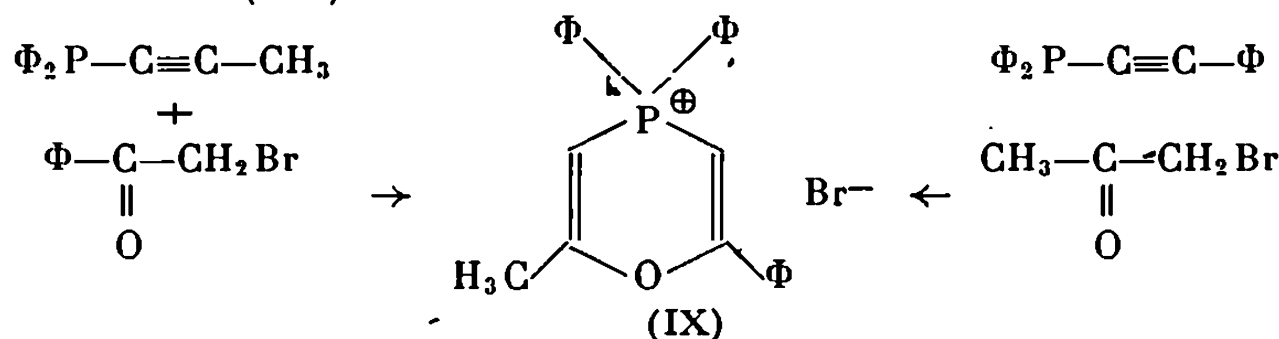
La théorie prévoit deux cations hétérocycliques possibles à partir du cation (VI), soit un cation à cinq chaînons (VII),





soit un cation à six chaînons (VIII) dont la formation serait conforme aux polarités induites de l'intermédiaire (VI).

Pour lever l'ambiguïté sur la taille du cycle il était naturel de faire appel à un couple de réactions qui, dans le cas du cycle à cinq chaînons devrait donner deux isomères distincts alors que le cycle à six chaînons conduirait au même bromure (IX).

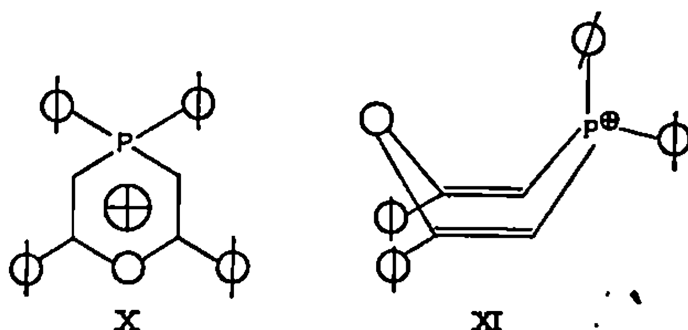


En fait, les deux réactions parallèles conduisent au même produit fondant à 245-246° et dont le perchlorate fond à 205,5-206°,5. Ce couple

de réactions confirme également le caractère non linéaire du cation car les bromures de phosphonium non cyclisés devraient être différents.

Les bromures (VIII) et (IX) ainsi que les perchlorates qui en dérivent sont des produits incolores. Le composé (VIII) absorbe à 260 nm et le composé (IX) à 267 nm en solution dans l'alcool.

Ceci exclut déjà pour cette série la possibilité d'une délocalisation électronique conduisant à un noyau à caractère aromatique (X)



analogue au cation pyrylium. En effet, le cation triphényl-2.4.6-pyrylium absorbe en solution dans l'acétone à 354 et 404 nm (4). D'autre part, le diphénylphosphabenzène (5) absorbe dans l'éther à 409 nm. En revanche, l'absorption vers 267 nm est en bon accord avec celle du cyclohexadiène-1.4 (6). Le dication hexaphényl-1.1.2.4.4.5-diphosphonia-1.4 cyclohexadiène-2.5 récemment décrit (7) absorbe en solution dans le méthanol à 267 nm. Nos cations auraient alors une structure cyclohexadiénique (XI) donc non plane.

Les hétérocycles cationiques obtenus appartiennent à la série des sels de phosphonia-4 pyrannes. De nombreux représentants de cette série ont été déjà obtenus, ce qui confirme la généralité de la méthode de formation et le caractère non aromatique des cations (8).

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 431.

(2) (*a*) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 257, 1963 p. 926; (*b*) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prévost, *Ibid.*, 258, 1964, p. 6167; (*c*) H. Strzelecka et M. Simalty, *Ibid.*, 260, 1965, p. 3989; (*d*) M. Simalty-Siemiatycki, *Composés organiques du phosphore* (*Colloques nationaux du C. N. R. S.*, Éditions du C. N. R. S., 1966, p. 159; (*e*) H. Strzelecka, *Ann. Chim.*, [14], 1, 1966, p. 201; (*f*) M. Simalty, H. Strzelecka et M. Dupré, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1284.

(3) (*a*) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 866; (*b*) C. Charrier, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1002.

(4) M. Simalty et J. Carretto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2959.

(5) G. Märkl, *Angew. chem.* (Internat. éd.), 4, 1965, p. 1023.

(6) L. W. Pickett et E. Sheffield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 216.

(7) A. M. Aguiar, K. C. Hansen et G. S. Redy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3067.

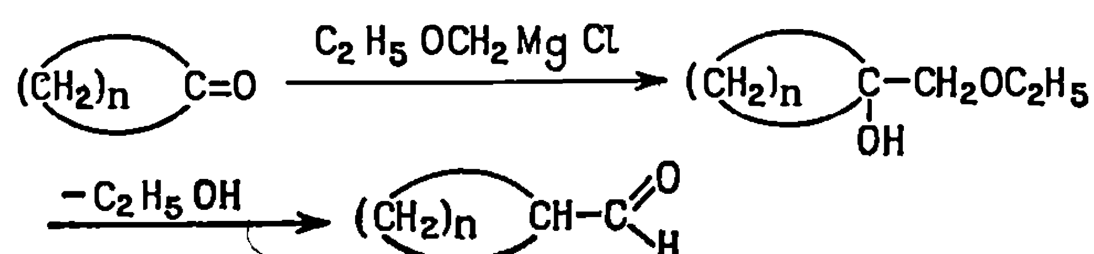
(8) (*a*) M. Simalty et H. Chahine, C. N. R. S., (*a*) Brevet d'Invention, France, déposé le 6 janvier 1967, no provisoire 90294; (*b*) Addition France déposé le 26 décembre 1967, no provisoire 133760.

(*Groupe de Recherche du C. N. R. S.,*
Réactivité et mécanismes en Chimie organique
et *Laboratoire de Chimie organique I,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des aldéhydes cycloheptane- et cyclooctane-carboniques et des cycloheptyl-1 et cyclooctyl-1 butène-1 ones-3.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Henri Normant.

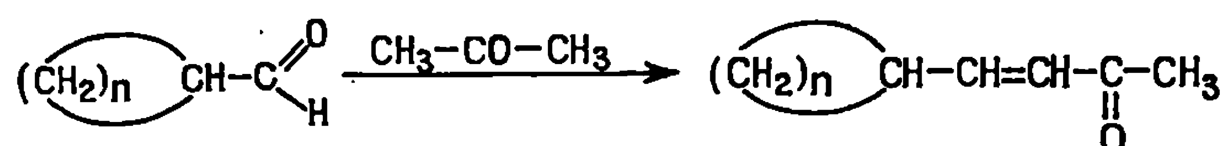
La préparation d'aldéhydes possédant un atome de carbone de plus que les cétones initiales a été appliquée à des cétones dont les cycles comportent plus de six carbones. Les aldéhydes dérivés de la cycloheptanone et de la cyclooctanone ont été obtenus dans des conditions très satisfaisantes. Leur condensation avec l'acétone conduit aux alcoylidène-acétones correspondantes, dont les propriétés odorantes sont intéressantes.

La synthèse des aldéhydes, dont le principe et le mode opératoire ont déjà été exposés ([1]), se fait en deux étapes :



La condensation magnésienne, dans le THF, à — 15°C, effectuée avec un excès de 100 % (cas de la cycloheptanone) à 200 % (cas de la cyclooctanone) de magnésien, auquel la cétone est additionnée après un temps réduit à 1 h 30 mn, donne l'alcool tertiaire escompté avec des rendements variant entre 75 et 92 %. Les taux de la désalcoylation sont toujours voisins de 80 %.

Une troisième étape permet d'atteindre les méthylcétones α-éthyléniques, mais avec des rendements beaucoup plus faibles : 27 à 40 %.



1. La *cycloheptanone* de départ présentait les constantes : $É_{13}$ 65°; $n_D^{21,5}$ 1,4613; d_{20}^{20} 0,953. Infrarouge : bande $\nu_{C=O}$ à 1698 cm^{-1}.

Le rendement en monoéther de glycol est particulièrement élevé : 92 %.

Contrairement à la cétone de départ, le produit est pratiquement inodore; ses constantes sont : $É_{20}$ 115-115°,5; n_D^{21} 1,4626; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,960.

Son analyse élémentaire est satisfaisante, comme l'ont été celles des divers composés préparés au cours de ce travail. Infrarouge : $\nu_{OH\ libre}$ à 3 565 cm^{-1}, $\nu_{OH\ lié}$ à 3 460 cm^{-1}, ν_{C-O-C} à 1110 cm^{-1}.

Dans ce spectre, comme dans celui du monoéther de glycol de la cyclooctanone, on constate la présence d'une faible bande $\nu_{C-H\ aldéhydique}$ à 2 690 cm^{-1} qui semble montrer un début de désalcoylation.

Le composé est stable à température ambiante.

Cinquante minutes de chauffage, effectué sous azote et à léger reflux, avec une fois et demie son poids d'acide formique à 98 %, entraînent une déshydratation. Un chauffage plus prolongé détériore le produit. Après extraction à l'éther, l'hydrolyse acide de l'éther énolique formé s'effectue spontanément pendant le lavage à l'eau de la phase organique.

On obtient l'aldéhyde cycloheptanecarbonique (ou cycloheptylformique) avec un rendement de 77 %. Le produit, incolore, possède une odeur tenace d'amandes amères, cette odeur est aussi un peu camphrée; il présente les constantes : $\acute{E}_{18}$ 79-81°; n_D^{21} 1,4635; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,940, en accord avec celles de la littérature [2]. Infrarouge : absence de bandes ν_{OH} et ν_{C-O-C}; présence d'une bande $\nu_{C-H\ aldéhydique}$ très intense à 2 700 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ à 1715 cm^{-1}, harmonique $2\nu_{C=O}$ à 3 425 cm^{-1}. Dans les queues de distillation apparaît un épaulement $\nu_{C=C}$ à 1650 cm^{-1}.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune clair) : F 135-136° (éthanol), déjà connue [3], ainsi que le spectre ultraviolet : λ_{max} 358 mμ ($CHCl_3$), ε = 21800.

L'aldéhyde cycloheptanecarbonique s'altère avec le temps, comme le montre l'élévation régulière de son indice de réfraction. Il se produit une trimérisation [2b].

La condensation de cet aldéhyde cycloheptylformique (fraîchement distillé) avec l'acétone, en présence de potasse méthanolique 3 N, dans des conditions opératoires déjà exposées [1b] donne, avec un faible rendement (27 %), la méthylcétone éthylénique recherchée. La proportion de produit résiduel dans cette réaction est importante.

La cycloheptyl-1 butène-1 one-3 est un liquide jaune clair, d'odeur boisée, douce et agréable, qui présente les constantes : $\acute{E}_{16}$ 140-145°; $n_D^{21,5}$ 1,4856; d_4^{24} 0,958. Infrarouge : $\nu_{C=O\ conjugué}$ à 1670 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ conjugué}$ à 1618 cm^{-1}, $\gamma_{HC=CH\ trans}$ à 980 cm^{-1}. Ultraviolet : λ_{max} 223 mμ (éthanol), ε = 4 800.

Comme pour la cyclooctyl-1 butène-1 one-3, un essai de préparation de la dinitro-2.4 phénylhydrazone, en milieu acide sulfurique, n'a donné qu'une huile incristallisable.

2. *La cyclooctanone* de départ avait les constantes : F 43-44°; $\acute{E}_{15}$ 77-79°; $n_D^{34,5}$ 1,4660. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ à 1695 cm^{-1}.

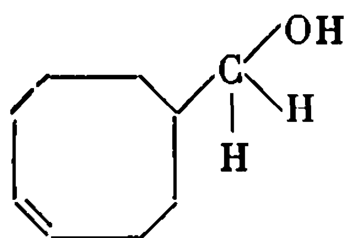
Le monoéther de glycol est obtenu avec un rendement de 75 %; il a une faible odeur présentant une « note verte ». Ses constantes sont : $\acute{E}_{13}$ 124°; n_D^{21} 1,4707; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,969. Infrarouge : $\nu_{OH\ libre}$, $\nu_{OH\ lié}$ et ν_{C-O-C} à 3 565, 3 460 et 1110 cm^{-1}, comme dans le spectre du composé correspondant cycloheptanique.

Le produit, stable à température ambiante, est désalcoylé dans les conditions indiquées plus haut et l'aldéhyde est recueilli avec un bon rendement (81 %).

L'aldéhyde cyclooctanecarbonique (ou cyclooctylformique), liquide incolore, d'odeur violente et peu agréable, qui présente une « note menthée, verte », a les constantes : $\acute{E}_{14}$ 94-94°,5; n_D^{20} 1,4740; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,957. La litté-

rature [4] indique des valeurs comparables. Infrarouge : bande faible, qui semble être l'harmonique $2\nu_{C=O}$, vers 3 420-3 430 cm^{-1}, bande intense $\nu_{C-H\ aldéhydique}$ à 2 695 cm^{-1}, bande intense $\nu_{C=O}$ à 1720-1725 cm^{-1}. Absence des bandes ν_{OH} et ν_{C-O-C} caractéristiques de l'alcool tertiaire de départ.

On observe, avec le temps, une élévation régulière de l'indice de réfraction. Le spectre dans l'infrarouge, dans lequel apparaît alors une importante bande ν_{OH}, confirme l'altération du produit. Cette instabilité de l'aldéhyde — alors que les méthylcyclohexylaldéhydes que nous avons étudiés se montraient stables — pourraient correspondre à une migration transannulaire, avec formation d'une double liaison dans le cycle.



Dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune-orange) : F 129,5-130° (éthanol), conforme au point de fusion de la littérature [4b]. Ultraviolet : λ_{max} 349 mμ ($CHCl_3$), $\varepsilon = 23\,000$.

La condensation de l'aldéhyde cyclooctanecarbonique (préparé de fraîche date) avec l'acétone, en présence de potasse méthanolique [1b], permet d'obtenir la méthylcétone éthylénique correspondante, avec un rendement de 40 %.

La cyclooctyl-1 butène-1 one-3 est un liquide jaune pâle, d'odeur caractéristique, présentant une « note de vétyver, boisée, irisée, agréable et tenace », et dont les constantes sont les suivantes : $É_{15}$ 147-152°; n_D^{21} 1,4877; d_{21}^{21} 0,962. Infrarouge : $\nu_{C=O\ conjugué}$ à 1675-1678 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ conjugué}$ à 1620-1622 cm^{-1}, $\nu_{HC-CH\ trans}$ à 980-983 cm^{-1}. Ultraviolet : λ_{max} 223 mμ (éthanol), $\varepsilon = 5\,400$.

Comme la méthylcétone cycloheptanique, ce produit éthylénique est plus stable que l'aldéhyde saturé correspondant; il se conserve convenablement à 0° et ne se dégrade que lentement à température ambiante.

Nous indiquerons dans une prochaine publication les résultats que nous avons obtenus avec la cyclododécanone.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) (a) H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 459; (b) M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2212; (c) M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2466.

(2) (a) W. Reppe et coll., *Annalen* 560, 1948, p. 1-92; (b) W. Reppe et coll., Brevet allemand (B. A. S. F.), n° 873.541, 1953; (c) M. Finkelstein, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2097.

(3) A. C. Cope et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1100 et 80, 1958, p. 2849.

(4) (a) L. Ruzicka et H. A. Bœkenoogen, *Helv. Chim. Acta*, 14, 1931, p. 1319; (b) A. C. Cope et P. E. Burton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5439.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

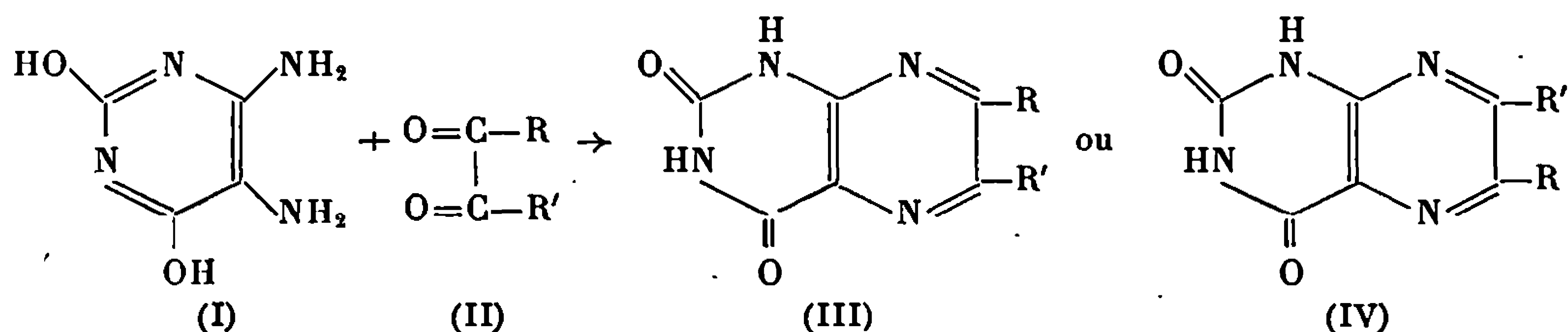
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dihydro-2.4 ptéridines substituées en 6.7.* Note (*) de Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du bisulfite de diamino-4.5 uracile ou du diaminouracile libre, sur les α-dicétones aromatiques permet la préparation de dihydroxy-2.4 ptéridines disubstituées sur le noyau pyrazinique.

Dans le cadre d'une étude de la condensation d'α-dicétones, possédant au moins un noyau aromatique, avec les orthodiamines aromatiques, nous avons été amenés à envisager l'action de ces dérivés dicarbonylés avec le diamino-4.5 uracile ou avec l'un de ses sels.

Nous avons déjà montré [1] qu'en employant le chlorhydrate de diaminouracile, cette réaction pouvait conduire aux dihydroxy-2.4 ptéridines avec des rendements variables. Une étude plus poussée de cette condensation nous a montré que le chlorhydrate de diaminouracile présentait l'inconvénient de son instabilité si bien, que nous avons préféré lui substituer le bisulfite qui, lui au contraire, se montre d'une grande stabilité.

Dans le cas des α-dicétones à un seul substituant aromatique, la meilleure méthode consiste à transformer, dans la mesure du possible, la dicétone en combinaison bisulfitique et à chauffer ce sel 1 h 30 mn au bain-marie avec le bisulfite d'aminouracile. La ptéridine est extraite du mélange solide par ébullition prolongée avec une grande quantité d'alcool (200 ml environ pour 1 g de produit).



Cette méthode de synthèse présente l'inconvénient de conduire, vraisemblablement, au mélange des deux isomères (III) et (IV). Les dihydroxyptéridines étant particulièrement insolubles, il paraît, *a priori*, difficile de séparer ces deux isomères [2].

Les essais effectués à partir des bisulfites de glyoxals (II, R = H) n'ont pas permis d'isoler des produits purs. La formation de ptéridines a cependant pu être mise en évidence, dans ce cas, par un spectre ultraviolet et par une intense fluorescence verte en solution alcaline à 1 %.

Les dicétones aromatiques symétriques employées se condensent très mal avec le bisulfite de diaminouracile, mais conduisent à des résultats

TABLEAU I.

R'.	Formule brute.	Ultraviolet (mμ).	F (°C).	Rdt (%).
Dihydroxy-2.4 phényl-6 (ou 7) alcoyl-7 (ou 6) ptéridines (III *ou* IV, $R=C_6H_5$).				
CH_3	$C_{13}H_{10}N_4O_2$	218; 264; 372	285-286 (déc.) ([3])	55
C_2H_5	$C_{14}H_{12}N_4O_2$	218; 262; 371	264-266 »	70
n-C_3H_7	$C_{14}H_{14}N_4O_2$	213; 260; 371	225-227 »	83
Iso-C_3H_7	$C_{15}H_{14}N_4O_2$	218; 261; 371	297-299 »	33
Dihydroxy-2.4 p-méthoxyphényl-6 (ou 7) alcoyl-7 (ou 6) *ptéridines* (III ou IV, R = p-$CH_3OC_6H_4$).				
CH_3	$C_{14}H_{12}N_4O_3$	258; 375	285-287 (déc.)	60
C_2H_5	$C_{15}H_{14}N_4O_3$	258; 374	225-230 »	51
p-anisile	$C_{20}H_{16}N_4O_4$	292; 392	300-302 »	70
Dihydroxy-2.4 (furyl-2')-6 (ou 7) alcoyl-7 (ou 6) ptéridines (III ou IV, $R=C_4H_3O$).				
CH_3	$C_{11}H_8N_4O_3$	244; 316; 390	298-300 (déc.)	68
C_2H_5	$C_{12}H_{10}N_4O_3$	217; 274; 390	268-270 »	38
C_4H_3O	$C_{14}H_8N_4O_4$	266; 400	285-287 »	45
Dihydroxy-2.4 (thiényl-2')-6 (ou 7) alcoyl-7 (ou 6) ptéridines (III ou IV, $R=C_4H_3S$).				
CH_3	$C_{11}H_8N_4O_2S$	252; 320; 390	304-306 (déc.)	44
C_2H_5	$C_{12}H_{10}N_4O_2S$	219; 269; 388	286-288 »	37
C_4H_3S	$C_{14}H_8N_4O_2S_2$	261; 409	355-357 »	11

acceptables avec le diaminouracile libre. Cette méthode n'a pas été généralisée du fait que l'aminouracile est d'un emploi délicat, car il se résinifie très rapidement après son isolement. La condensation se fait généralement par reflux de 1 h 30 mn à 3 h en milieu hydroalcoolique, des composés (I) et (II) (R = R') en présence de quelques millilitres de NH_4OH à 20 %. Cependant l'anisile ne se condense qu'en présence d'acide acétique, l'ammoniaque conduit à la récupération intégrale de la dicétone mise en jeu.

Ces ptéridines ont été mises en évidence par leur fluorescence verte ou bleue, selon les substituants, à pH basique. Ces composés, ne donnant pas de points de fusion précis du fait de leur décomposition, ont été identifiés par leur spectre ultraviolet, pris à l'état d'anion, en solution alcaline à pH 13.

D'autre part, tout du moins à l'état solide, du fait de la présence d'une bande très intense, en infrarouge, à 1700 cm^{-1}, nous pouvons penser que ces composés se trouvent sous la forme dicarbonylique plutôt que sous forme dihydroxy. Cette hypothèse ne présume rien sur la forme des ptéridines en solution aqueuse.

Nous avons préparé la dihydroxy - 2.4 di - (méthylène - dioxy - 3′.4′ phényl)-6.7 ptéridine que Ganapati ([5]) avait décrite comme un composé jaune ne fondant pas avant 330° et obtenu à l'état de traces. Notre ptéridine ($C_{20}H_{12}N_4O_6$) fond avec décomposition à 255-260° et peut être obtenue avec un rendement de 40 %. Les caractéristiques des composés préparés sont résumées dans le tableau I.

(*) Séance du 25 mars 1968.

([1]) J. Wiemann, N. Vinot et J. Pinson, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 608.

([2]) W. Pfleiderer, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 994.

([3]) J. B. Bicking, C. M. Robb, S. F. Kwing et E. J. Cragoe Jr, *J. Med. Chem.*, 10, 1967, p. 598.

([4]) A. Garzia et F. Sant'elia, *Farm. Sci. e. tec.* (Pavia), 7, 1952, p. 40.

([5]) K. Ganapati, *J. Indian. Chem. Soc.*, 14, 1937, p. 627.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

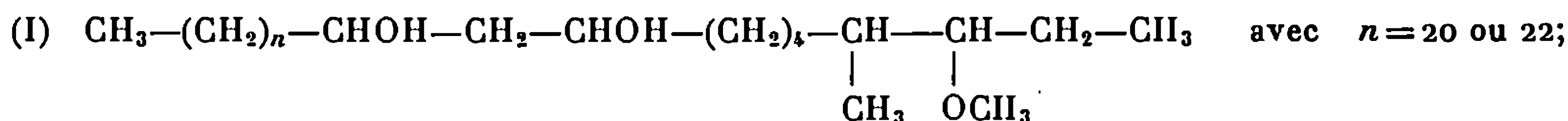
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'analogie structurale du phtiotriol A et du phtiocérol A* (1). Note (*) de Mlle **Michèle Gieusse** et M. **Gilbert Lanéelle**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'analogie structurale entre le phtiocérol et le phtiotriol est démontrée par une étude comparative du phtiocérol, de la phtiodiolone et du phtiotriol, ainsi que de leurs dérivés éthylidéniques.

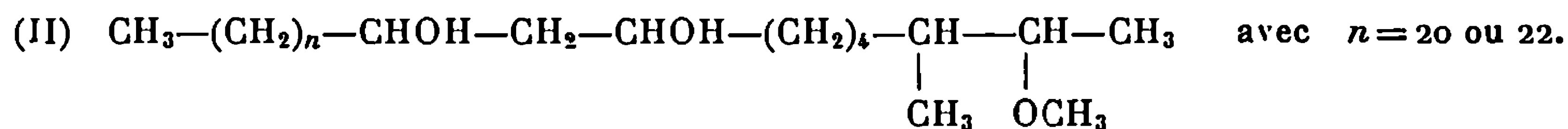
Le phtiocérol a été isolé pour la première fois par Anderson (2) des lipides de souches humaines de *M. tuberculosis*. La structure retenue est celle proposée par Lederer, Stenhagen et coll. (3) [formule (I)].

Récemment Polgar et coll. (4) ont séparé un phtiocérol A d'un phtiocérol B, par l'intermédiaire de dérivés éthylidéniques. En fonction des résultats qu'ils ont obtenus par spectrométrie de masse, ils ont proposé les structures suivantes :

Phtiocérol A :



Phtiocérol B :



Dans les insaponifiables des lipides de mycobactéries, le phtiocérol est accompagné de substances voisines, phtiotriol et phtiodiolone (5), ayant respectivement soit trois fonctions alcool, soit une fonction cétone et deux fonctions alcool. Polgar et coll. (6) ont montré que la structure de la phtiodiolone A est analogue à celle du phtiocérol A.

Nous avons étudié comparativement, par spectrométrie de masse le phtiocérol et ses deux « compagnons » (7) intacts, par chromatographie en phase gazeuse leurs produits de coupure par oxydation chromique, et leurs dérivés éthylidéniques par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse. Les dérivés éthylidéniques de ces corps donnent des chromatogrammes présentant tous quatre pics, correspondant à quatre homologues :

Phtiocérol.	Nombre de C de la chaîne principale.	Proportions approximatives (%).
Dérivés de type A	34	57
	32	33
Dérivés de type B	33	6
	31	4

Par méthoxylation de l'éthylidène phtiotriol A, on obtient un produit qui a des constantes physiques (F 34 ± 1°; $[\alpha]_D^{CHCl_3} + 13,6$) proches de celles de l'éthylidène phtiocérol A (F 35 ± 1°; $[\alpha]_D^{CHCl_3} + 14,1$), dont le chromatogramme en phase gazeuse se superpose à celui de l'éthylidène phtiocérol A. Le phtiocérol et le phtiotriol doivent donc avoir le même squelette carboné, présentant les mêmes homologues.

Les produits de coupure du mélange naturel des phtiocérols A et B, par oxydation chromique, contiennent [8] :

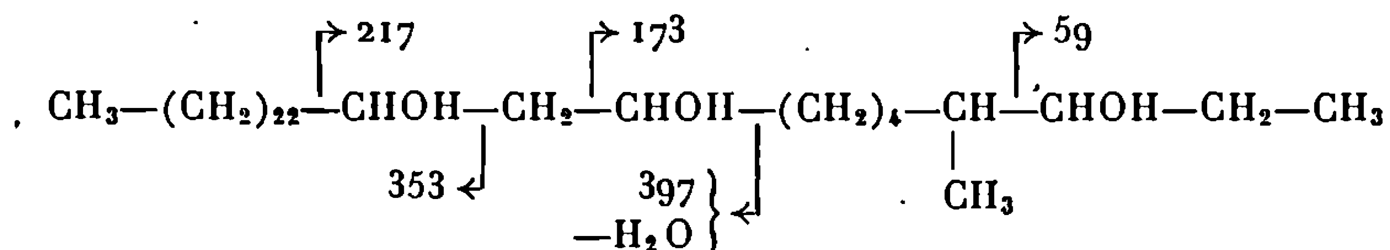
— un acide méthoxylé en C_{11} et quelques acides apparentés;

— des acides à chaînes normales ayant de 21 à 24 atomes de carbone.

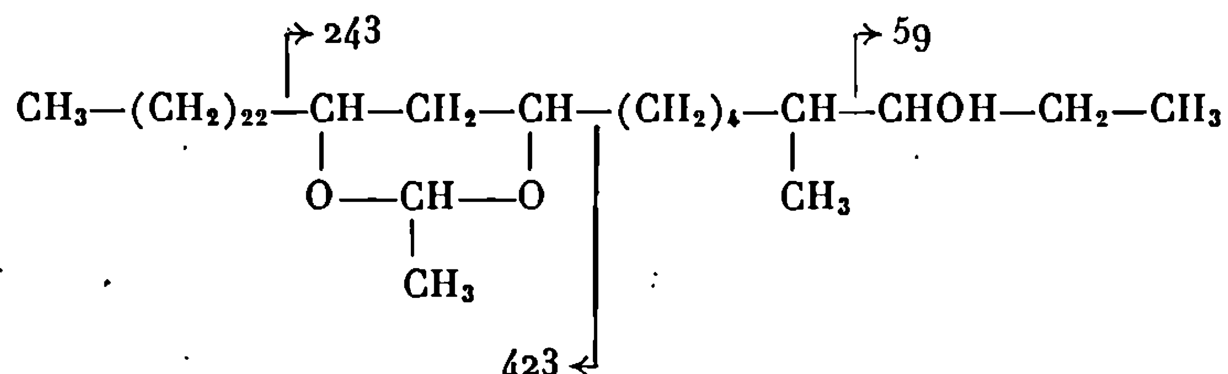
La présence d'acides à nombre impair d'atomes de carbone (21 et 23) doit provenir de produits secondaires de l'oxydation du β-diol, comme cela a été observé lors de la coupure d'acides α-hydroxylés [9]. Par chromatographie en phase gazeuse, on constate que les produits de l'oxydation chromique du phtiotriol et de la phtiodiolone sont identiques, par contre phtiotriol et phtiocérol diffèrent par la fraction d'acides en C_{11}. On peut conclure à l'existence d'un groupement β-diol ayant la même position dans les chaînes respectives du phtiocérol, du phtiotriol et de la phtiodiolone.

Les spectres de masse ont été déterminés par le Docteur B. C. Das (Institut de Chimie des Substances naturelles à Gif-Sur-Yvette). Les études antérieures sur le phtiocérol [[4], [10]], la phtiodiolone [6] et leurs dérivés éthylidéniques [[4], [6]], nous ont permis d'identifier dans ces spectres, les produits de coupures utiles pour la détermination de la structure du phtiocérol, de ses deux « compagnons », et de leurs dérivés éthylidéniques respectifs. Les coupures observées peuvent se schématiser ainsi :

Phtiotriol A ($C_{35}H_{72}O_3$) (540) :



Éthylidène phtiotriol A ($C_{37}H_{74}O_3$) (566) :



Dans les trois corps de type A étudiés, on retrouve :

— un groupement β-diol ayant la même position sur la chaîne (position 9-11 en numérotant à partir de l'extrémité portant la ramification méthyle);

— un groupement méthyle en position 4;

— une troisième fonction oxygénée en position 3.

Phtiocérol, phtiotriol et phtiodiolone ne diffèrent donc dans leur structure que par la nature de la fonction oxygénée, en position 3 dans la chaîne de type A.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) 13e Communication sur la chimie des microorganismes, 12e Communication, *voir* (11).

(2) F. H. Stodola et R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 114, 1936, p. 467.

(3) H. Demarteau-Ginsburg, E. Lederer, R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen et E. Stenhagen, *Nature*, 183, 1959, p. 1117.

(4) D. E. Minnikin et N. Polgar, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 2107.

(5) H. Demarteau-Ginsburg, A. Ginsburg et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 587.

(6) D. E. Minnikin et N. Polgar, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 803.

(7) H. Demarteau-Ginsburg, *Thèse Ing. Doct.*, Université de Paris, 1958.

(8) R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen et E. Stenhagen, *Arkiv för Kemi*, 14, 1959, p. 247.

(9) M. A. Laneelle, *Experientia*, 1968 (sous presse).

(10) L. Ahlquist, R. Ryhage, E. Stenhagen et E. von Sydow, *Arkiv för Kemi*, 14, 1959, p. 211.

(11) G. Laneelle et J. Asselineau, *Europ. J. Biochem.*, 1968 (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Toulouse, Laboratoire de Chimie biologique, 84, Grand-Rue-Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissolution du gadolinium au voisinage de la température de Curie.* Note (*) de M. **Marc Daire**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la dissolution de gadolinium métallique dans l'acide chlorhydrique réalisée dans un calorimètre, entre 0 et 40°C permet la détermination de l'enthalpie de formation de l'ion Gd^{+++} (163,2 kcal); de plus elle montre que la formation de l'ion Gd^{+++} est accélérée au voisinage immédiat du point de Curie.

L'étude de la réactivité des corps solides présentant une transformation du second ordre a montré que les vitesses de dissolution pouvaient être sensibles à l'état d'ordre ou de désordre. La mise en solution des oxydes antiferromagnétiques Cr_2O_3 et CoO est, par exemple, accélérée à la température de Néel [1]; l'étude de la corrosion d'alliages nickel-molybdène, à température constante, montre que les vitesses de dissolution sont différentes dans les états ferro- et paramagnétiques [2]. Ces variations de comportement vis-à-vis d'un agent corrosif liquide sont d'ailleurs un cas particulier du problème plus général de la variation d'activité chimique des corps solides au voisinage des points de transformation de seconde espèce. Il était donc intéressant d'examiner, en fonction de la température, la mise en solution du gadolinium, métal dont le point de Curie (17°C) permet une étude facile en milieu aqueux.

Nous avons retenu la méthode expérimentale suivante : la dissolution du gadolinium à 99,9 % a été effectuée dans l'acide chlorhydrique N, suivant les méthodes calorimétriques connues [3], à partir de morceaux de fil, de diamètre 1 mm, soigneusement décapés au papier émeri, et laminés jusqu'à une épaisseur d'environ 3/10 de millimètre. La masse en eau M a été déterminée par effet Joule à plusieurs températures; la courbe de variation de M entre 0 et 40°C est linéaire et permet d'utiliser la valeur la plus probable de M à la température de l'expérience ($\sigma = 0,8$ g). Enfin, nous avons effectué une correction calorimétrique q, pour tenir compte de l'entraînement de calories par l'hydrogène formé *in situ* au cours de la réaction; un contrôle expérimental annexe nous a montré que la relation

$$q = \frac{p}{760} L \frac{3}{2}$$

(p, tension de vapeur de l'eau à la température de l'expérience; L, chaleur latente de vaporisation de l'eau) était applicable. Des essais de reproductibilité nous ont alors montré que nous pouvions proposer la valeur

TABLEAU I.

T (°C).	m (mg).	Δθ (°C).	M (g).	q (kcal).	Q (kcal/mole).
3,3	165,0	0,3938	433,2	0,10	162,6
12,1	172,6	0,4067	438,5	0,20	162,8
16,7	219,4	0,5125	441,2	0,30	162,4
18,7	155,0	0,3617	442,4	0,34	162,7
22,2	174,1	0,4056	444,5	0,45	163,3
25,0	181,5	0,4208	446,3	0,50	163,2
31,9	207,9	0,4769	450,2	0,73	163,1
35,0	189,8	0,4345	452,0	0,86	163,6
39,3	192,7	0,4390	454,6	1,08	164,0

de Q avec un intervalle de confiance de 0,3 kcal, avec une probabilité de 95 %.

Le tableau I rassemble pour quelques températures les résultats obtenus à partir de la relation

$$Q = \frac{M\,\Delta\theta}{m} \times 157{,}26 + q \text{ kcal/mole.}$$

Nous constatons qu'aucune anomalie n'est décelable dans cette succession de valeurs; l'absorption de chaleur supplémentaire provoquée par la chaleur spécifique anormale du gadolinium est donc nettement inférieure à l'erreur expérimentale admise pour la détermination de ΔH. Par contre, nous pouvons proposer pour enthalpie de formation de Gd^{+++} : $\Delta H^0_{298} = 163{,}2 \pm 0{,}3$ kcal/mole. La comparaison des enthalpies de formation de Gd^{+++} ou de $GdCl_3$, déterminées par d'autres auteurs (tableau II), nous conduit alors à observer que les valeurs de H. Bommer, souvent retenues dans les tables de constantes, sont vraisemblablement trop fortes d'environ 5 kcal.

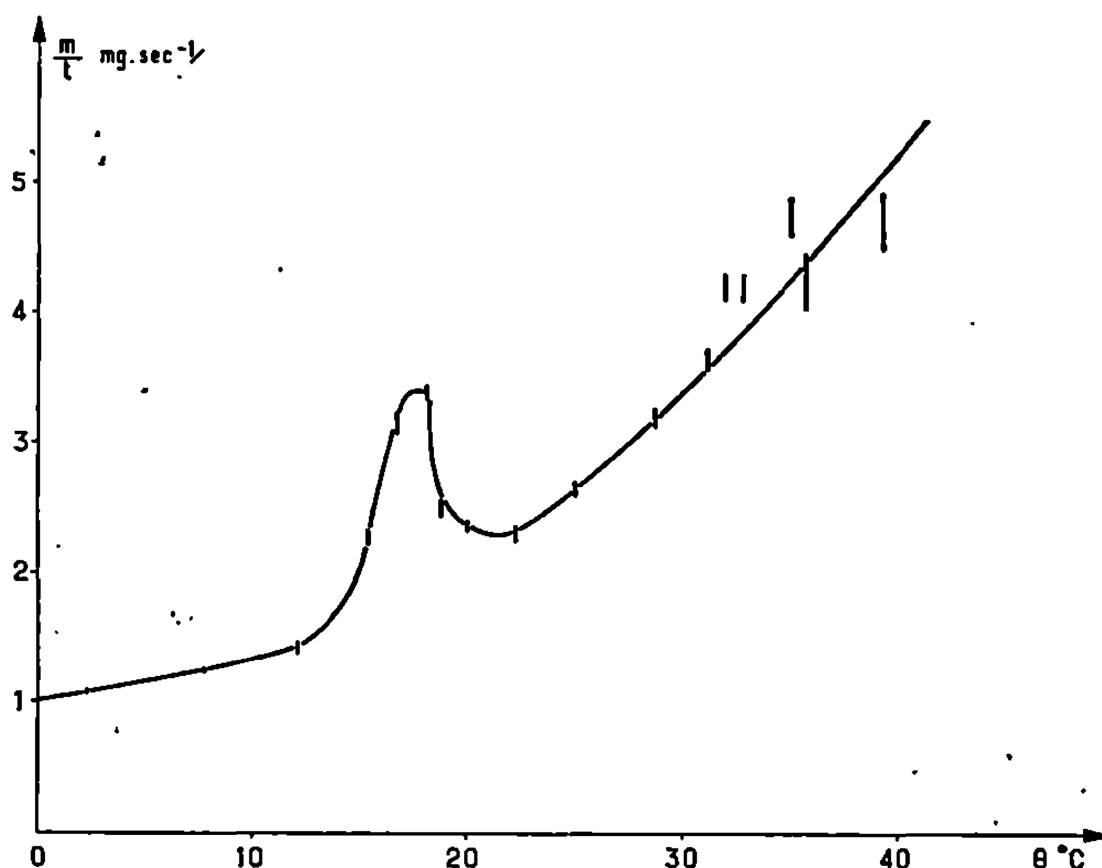
TABLEAU II.

Auteurs.	ΔH (Gd^{+++}).	ΔH ($GdCl_3$).
H. Bommer et E. Hohmann [4]	168,8	245,2
F. H. Spedding et J. P. Flynn [5]	163,01	240,09
E. A. Owen [6]	–	240,1
Ce travail	163,2	–

D'autre part, les courbes de variation de la température en fonction du temps, obtenues lors de ces déterminations calorimétriques permettent de mesurer la durée de dissolution t de nos échantillons. La réduction par laminage des fils de gadolinium s'effectuant toujours dans les mêmes conditions, nous pouvons admettre, à quelques pour-cent près, que la surface initiale est proportionnelle à la masse m mise en jeu. Dans ces conditions, le rapport m/t est l'expression de la valeur moyenne de la vitesse de dissolution à la température de l'expérience. La figure 1 représente les variations expérimentales de m/t entre 0 et 40°C. Malgré une

certaine imprécision dans les mesures de *t* pour les grandes vitesses de dissolution (températures élevées), il apparaît :

1° qu'au voisinage immédiat du point de Curie la vitesse de mise en solution du gadolinium dans l'acide chlorhydrique est nettement accélérée (effet Forestier);



Variation de la vitesse moyenne de dissolution du gadolinium entre 0 et 40°C.

2° que les énergies d'activation — appréciées à partir des transformées $\log(m/t) = f(1/T)$ — sont différentes de part et d'autre du point de Curie (effet Hedvall).

Cette étude calorimétrique nous a donc permis de proposer, en accord avec d'autres auteurs, une valeur plus correcte de l'enthalpie de formation de l'ion Gd^{+++}. De plus, elle prouve une nouvelle fois l'existence des effets Hedvall et Forestier au voisinage du point de transformation du second ordre. Enfin, la réaction chimique au cours de cette dissolution étant une réaction d'ionisation, cette étude nous permet de noter, d'une façon simple l'influence des états électroniques du métal sur la réactivité; en particulier, tout phénomène thermique anormal étant écarté, nos résultats tendraient à prouver qu'à la température de Curie les réactions d'ionisation subissent une accélération.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) H. Forestier et G. Nury, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 123.
(2) H. H. Uhlig, P. Bond et H. G. Feller, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 650.
(3) O. Kubaschewsky et E. LL. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, London, 1958.
(4) H. Bommer et E. Hohmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 357 et 397.
(5) F. H. Spedding et J. P. Flynn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1474.
(6) E. A. Owen et A. H. Sully, *Phil. Mag.*, 27, 1939, p. 614.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés explosives des mélanges d'acide nitrique, anhydride acétique et eau.* Note (*) de MM. **Jacques Dubar** et **Jacques Calzia**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des dangers présentés par les mélanges ternaires acide nitrique, anhydride acétique et eau a permis de mettre en évidence l'existence d'une zone de concentrations où un mélange de ce type peut donner lieu à une *détonation* stable. Les limites de cette zone ont été données pour un diamètre donné (30 mm) et différentes puissances d'amorçage.

Les mélanges acétonitriques sont depuis longtemps utilisés en laboratoire comme agents de nitration, des alcools en particulier. On sait que de tels mélanges sont dangereux. Il est généralement admis que l'entité nitrante est le


Nitrate d'acétyle $CH_3-C(=O)-O-NO_2$.

Ce nitrate est décrit par Sidgwick [1] : il explose lorsqu'on le chauffe. L. Fieser et M. Fieser [2] le considèrent comme un explosif en puissance. En fait, il s'agit très probablement d'un explosif plus sensible que la nitroglycérine. Les mélanges acétonitriques seraient des solutions plus ou moins diluées de cet explosif.

Dans cette Note les auteurs se sont efforcés de préciser les dangers présentés par ces mélanges en fonction de leur composition.

Sensibilité a l'amorçage. — *Réalisation des mélanges.* — Les mélanges ont été réalisés en versant goutte à goutte de l'anhydride ou de l'acide acétique dans de l'acide nitrique pur, le tout étant maintenu entre —5 et 0°C. Le mélange se fait avec un grand dégagement de chaleur. Après homogénéisation, la solution était conservée à —30°C jusqu'au moment des tirs.

Essais de détonabilité. — 70 cm³ de mélange acétonitrique sont placés dans un récipient cylindrique en aluminium de 30 mm de diamètre intérieur, bouché hermétiquement. On fait détoner au contact d'une extrémité de ce tube une certaine charge explosive et l'on examine si le contenu de ce tube détone ou non sous l'influence de cet amorçage.

La charge initiatrice a été selon les cas :

— un détonateur Briska équivalent à 5 g environ de fulminate de mercure;

— un détonateur Briska plus un relais de 10 ou 20 g de « Plastic ».

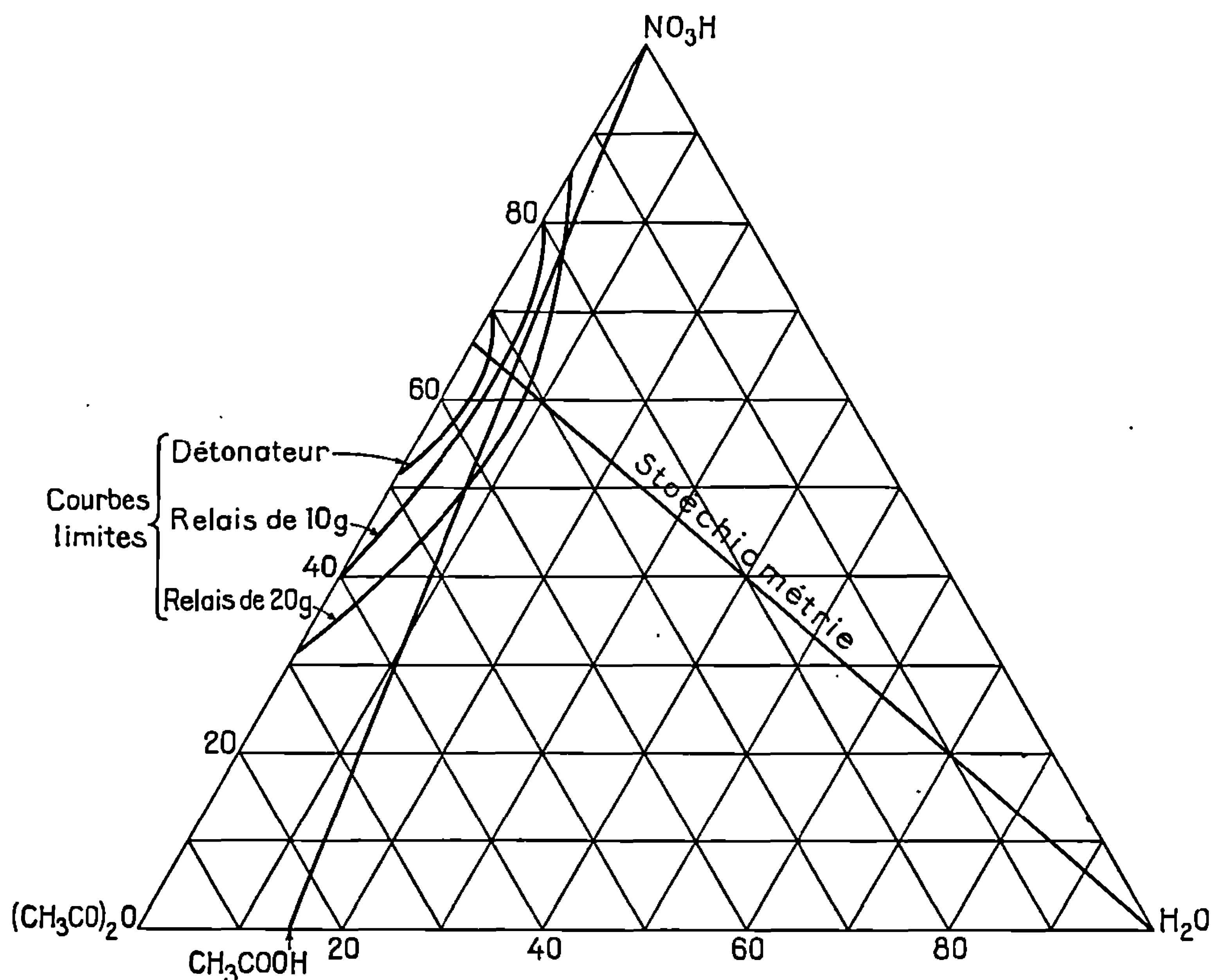
Plusieurs essais ont été effectués pour une composition donnée. La température des mélanges au moment du tir était comprise entre 0 et 10°C.

Résultats. — La figure donne les courbes limites de détonabilité pour chaque amorçage.

On voit que les mélanges sont d'autant plus sensibles qu'on se rapproche d'une composition correspondant à 60 % d'acide nitrique pour 40 %

d'anhydride acétique (en poids). Le mélange correspondant à la stœchiométrie contiendrait 66 % d'acide nitrique.

SENSIBILITÉ A LA CHALEUR. — *Mode opératoire.* — L'essai consiste à placer quelques gouttes (100 mg environ) de mélange dans un tube à essais à parois minces, et à plonger brusquement ce tube dans un bain d'alliage fondu, maintenu à une température donnée.



Courbes limitant les zones de détonabilité des mélanges acétonitriques en fonction de la puissance d'amorçage.

Résultats. — Les mélanges sensibles au détonateur déflagrent très violemment à 145°C, au bout de quelques secondes. (Dans les mêmes conditions la nitroglycérine ne déflagre qu'à partir de 210°C.)

VITESSE DE DÉTONATION. — Les mesures de vitesse de détonation ont été faites au chronographe électrique, dans des tubes de 30 mm de diamètre et 240 mm de longueur.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Composition pondérale (%).			
HNO_3.	$(CH_3CO)_2O$.	H_2O.	Vitesse mesurée (m/s).
63	30,6	6,4	6 445-6 390
60	39,1	0,9	6 290-6 135
69,4	25,4	5,1	6 250-6 220

REMARQUES. — Les mélanges ci-dessus ne sont qu'un cas particulier de certains milieux nitrants utilisés en laboratoire et qui sont des mélanges

potentiellement explosifs de combustible et de comburant. On peut citer, par exemple : le nitrate de cyanhydrine de l'acétone (dans l'acétonitrile), le peroxyde d'azote (dissous dans les esters, les éthers ou les hydrocarbures), l'anhydride azotique (dans le chlorure de méthylène), le tétrafluoroborure de nitronium (dans le tétraméthylène sulfone), etc.

La présente Note a pour but principal d'attirer l'attention des chercheurs sur les dangers d'explosion possible de ces mélanges.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) N. V. SIDGWICK, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, 5e édition, Clarendon Press, Oxford, 1966.

(2) L. FIESER et M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley, 1967.

(*Service des Poudres,*
Laboratoire de la Commission des Substances explosives,
Sevran, Seine-Saint-Denis.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges de peroxyde d'azote, d'acide nitrique et d'eau.* Note (*) de M. **Rémy Audinos**, transmise par M. Marcel Prettre.

La mesure des tensions de vapeur du mélange ternaire peroxyde d'azote, acide nitrique, eau, a permis d'obtenir les isobares d'ébullition entre 100 et 7 000 mm de mercure, et d'indiquer la présence d'un hétéroazéotrope.

Les solutions de peroxyde d'azote dans l'acide nitrique anhydre et les acides nitriques aqueux de divers titres présentent un phénomène de miscibilité partielle [(1) à (4)]. Cette séparation en deux phases liquides n'intervient qu'avec des mélanges dont le titre global en peroxyde est supérieur à 40 %.

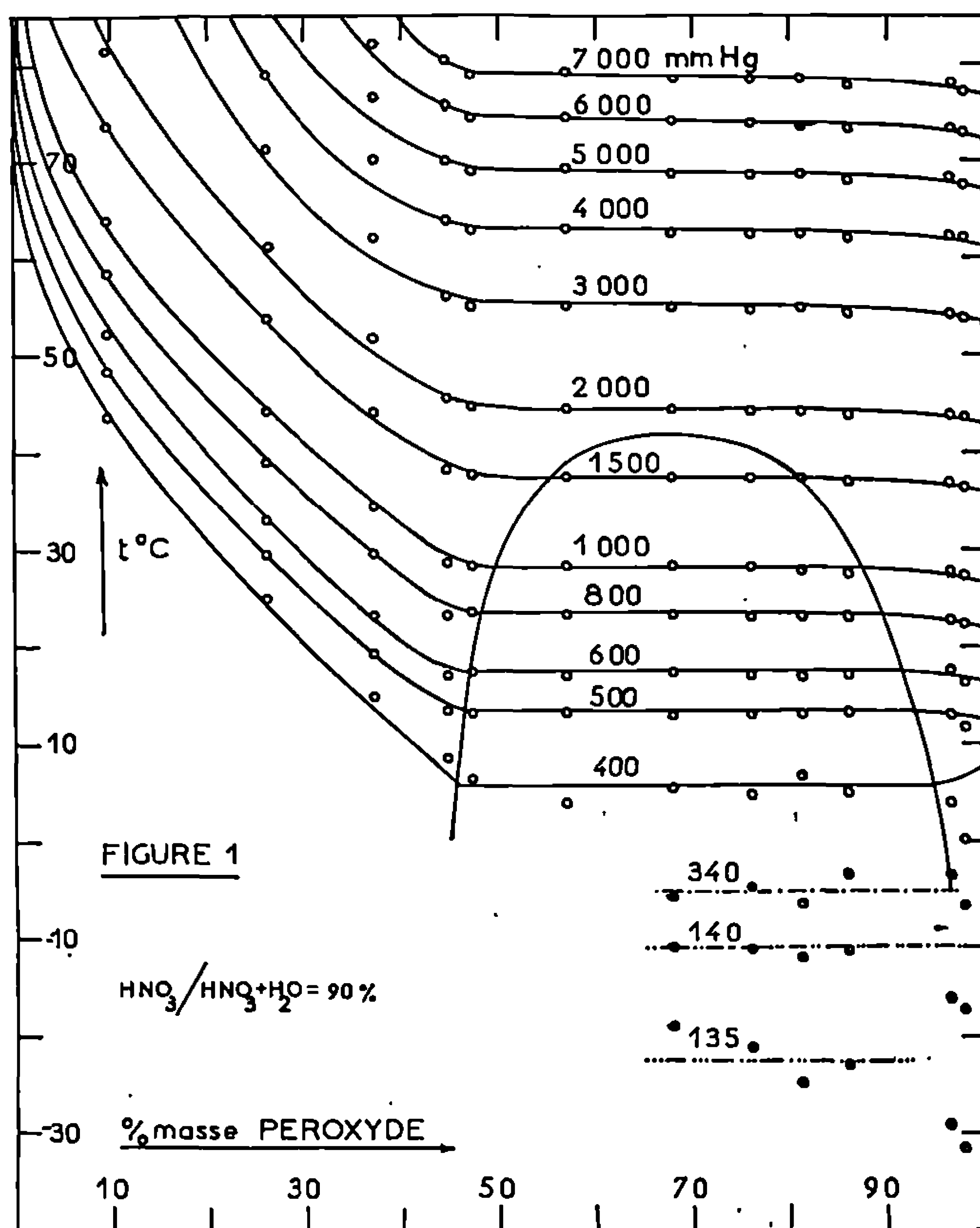


Fig. 1.

Dans le cas des mélanges anhydres, certains auteurs [(1), (5), (6)] ont indiqué la tension de vapeur correspondante, soit pour une seule température (1), soit pour des températures inférieures à 20°C (5), soit au contraire pour des températures nettement supérieures à la température critique de démixtion (6).

Dans le cas des mélanges réalisés avec l'acide anhydre ou deux acides nitriques aqueux titrant 95 et 90 % (84,44 et 72 % molaire), nous avons déterminé, par une méthode statique, la tension de vapeur des mélanges présentant deux phases liquides. Nous avons étendu ces mesures hors du domaine de démixtion, de façon à vérifier et compléter les données existantes, soit pour les mélanges anhydres [(5), (6)], soit pour les mélanges

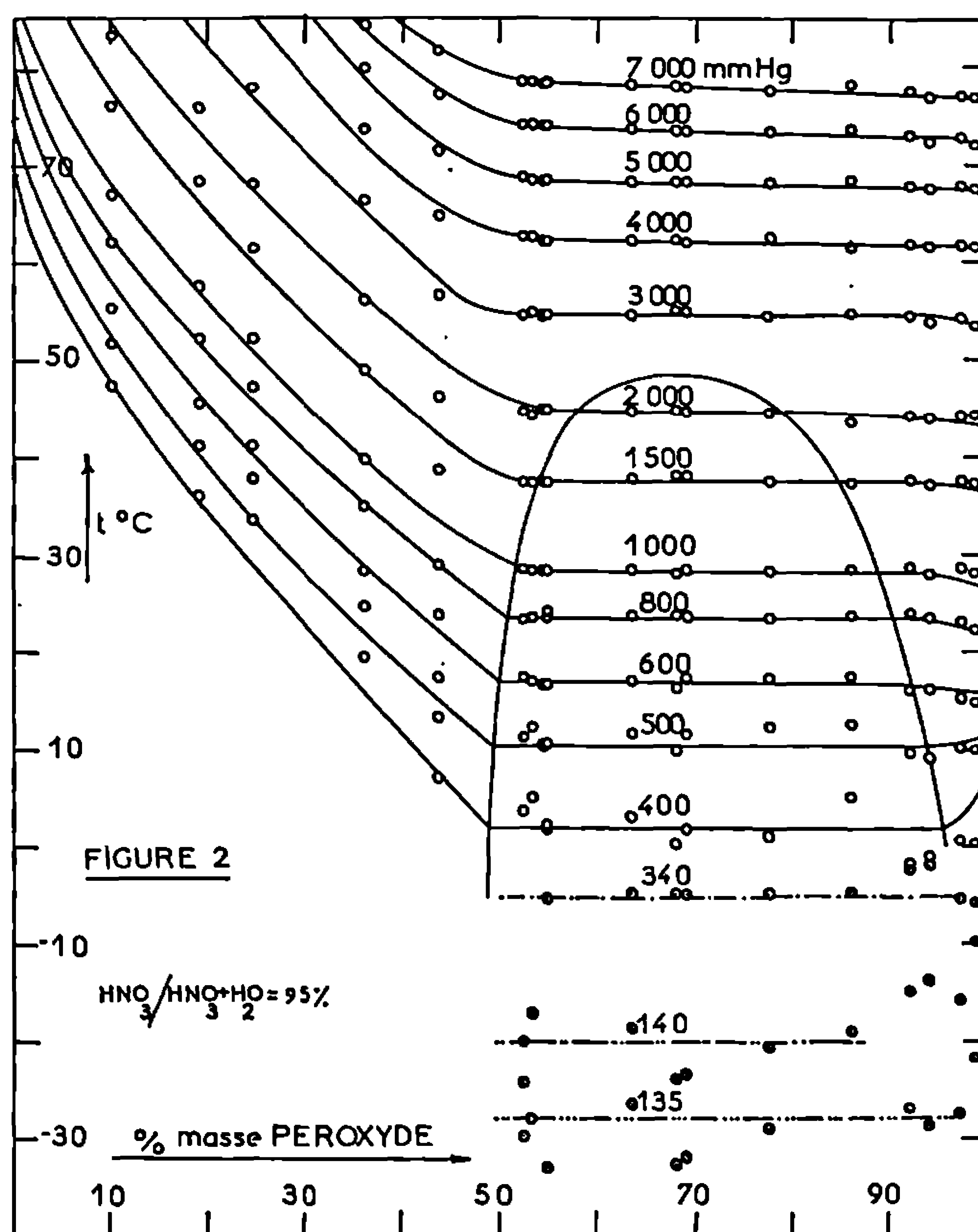


Fig. 2.

aqueux [(7), (8)]. Nous avons ainsi déterminé la pression de vapeur des systèmes contenant 10 à 100 % de peroxyde, les températures atteignant 85°C.

Nous avons tracé sur les figures 1, 2 et 3 les isobares d'ébullition du mélange ternaire peroxyde d'azote, acide nitrique, eau lorsque le titre initial $HNO_3 + H_2O$ de l'acide nitrique aqueux demeure constant et égal à l'une des trois valeurs indiquées (90, 95 et 100 %).

Les pressions sont alors comprises entre 100 et 7 000 mm de mercure.

Nous avons également représenté sur ces mêmes figures trois isobares, qui, par ordre de pression croissante correspondent :

1° au début de la fusion de la phase inférieure;

2° au début de la fusion de la phase supérieure;

3° à un axe quadruple de variance nulle.

Cet axe pour lequel la pression est de 340 mm de mercure, et la température de — 4,7°C correspond à la disparition d'un composé résultant de l'association de l'acide nitrique avec le peroxyde d'azote, à l'intérieur du domaine de démixtion.

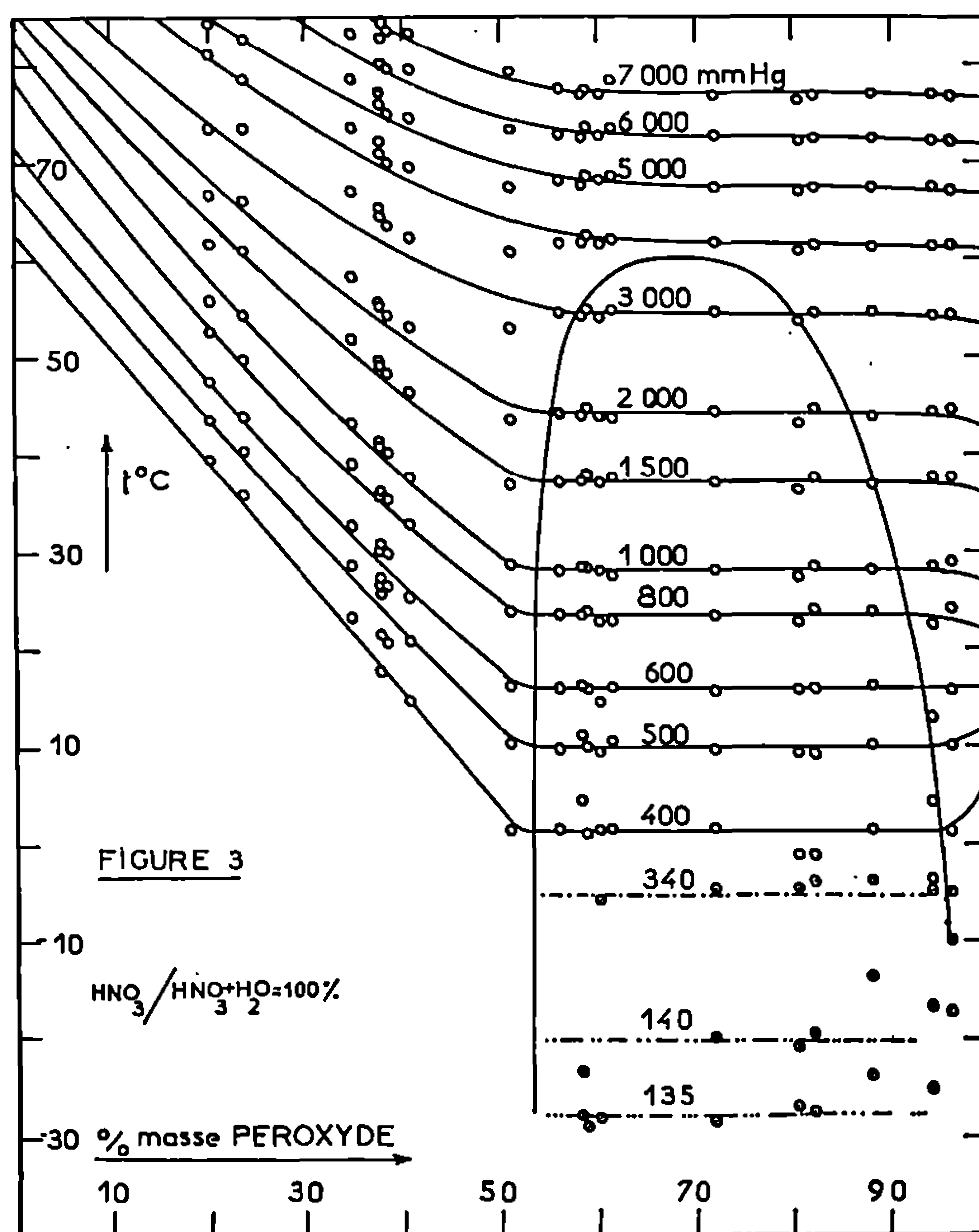


Fig. 3.

Nos résultats indiquent qu'à l'intérieur du domaine de démixtion, les isobares sont également des isothermes : deux mélanges de compositions différentes, données par les intersections d'un isobare avec la courbe de démixtion, ont la même température d'ébullition. Quand les températures sont inférieures à 18°C, les mélanges présentent un phénomène d'azéotropie en milieu hétérogène (isobares 400 et 500 mm de mercure).

Lorsque le titre de l'acide nitrique décroît, la tension de vapeur au-dessus des deux phases liquides augmente.

Ce travail précise dans tout le domaine de démixtion, la valeur de la pression au-dessus des deux phases liquides. Il fournit également les valeurs de la pression hors de la zone de solubilité mutuelle, pour des

température inférieures à 85°C. Il indique aussi la présence, à l'intérieur du domaine de démixtion, d'un composé stable jusqu'à — 4,7°C seulement.

(*) Séance du 1er avril 1968.
(1) P. Pascal et Garnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 25, 1919, p. 309.
(2) M. Lowry, E. Lloyd et V. Lloyd, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 10.
(3) R. Audinos, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 349.
(4) A. Klemenc et Th. Spiess, *Monaish. Chem.*, 77, 1947, p. 216.
(5) A. Potier, *Thèse Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1954.
(6) W. Corcoran, H. Reamer et B. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 2541.
(7) A. Keown et F. Belles, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 1955, p. 2540.
(8) A. Klemenc et J. Rupp, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 194, 1930, p. 51.

(Institut du Génie chimique,
chemin de la Loge, Empalot-Toulouse, Haute-Garonne.

ASSOCIATION MOLÉCULAIRE. — *Chaleur d'association : relations avec le principe des liens dénombrables et la thermodynamique.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

L'étude de l'association dans les gaz conduit à définir une chaleur d'association, par l'intermédiaire du principe des liens dénombrables. La généralisation du résultat amène à penser que certaines relations, déduites actuellement du second principe de la thermodynamique, peuvent être établies directement sans son aide.

C'est avec les gaz que l'étude de l'association moléculaire est le plus facile, car leur nature est mieux connue que celle des liquides. Cette étude peut être faite par l'intermédiaire de la conception d'association progressive, qui jusqu'ici a été confirmée par l'expérience.

Parmi les agrégats de diverses grosseurs formés par les molécules, nous nous bornons ici à ceux qui contiennent deux molécules seulement. Leur concentration C_2 peut être calculée en fonction de la concentration C_1 des molécules isolées en appliquant la loi d'action de masses

$$C_1^2 = K_1 C_2$$

et les mesures de compressibilité permettent de calculer à toute température la valeur de K_1. Le calcul fait intervenir le covolume b du gaz, qui n'est pas connu exactement.

La valeur de K_1 dépend de la température et sa variation peut être représentée par une formule

$$\log K_1 = \log m + n \log T.$$

Cette formule a été reconnue exacte pour sept gaz : oxygène, azote, argon, néon, hélium, hydrogène, hexafluorure de soufre. Les valeurs de m et de n dépendent du chiffre admis pour le covolume. Il est toujours possible d'en trouver un tel que n soit égal à 1, ce qui donne

$$\log K_1 = \log m + \log T \qquad (1)$$

et par application d'une formule connue de thermodynamique, en appelant Q la chaleur d'association :

$$Q = RT, \qquad \frac{Q}{T} = R = \text{Cte}. \qquad (2)$$

On admet, à titre d'hypothèse de travail, que ces relations (1) et (2), exactes pour sept gaz très différents les uns des autres, sont valables pour tous les cas d'association réversible, à l'état gazeux ou en solution.

D'autre part, la conception de l'association progressive dans les gaz est une application du principe des liens dénombrables, d'après lequel dans un système matériel les molécules sont unies par un nombre déterminé de liens tous de même nature, et non par des interactions variables dans le temps et le lieu. Si ce principe est vérifié par l'expérience pour les gaz, on ne voit pas de raison pour qu'il ne le soit pas pour les autres états de la matière, et il peut être admis aussi au titre d'hypothèse de travail. Si nous l'associons aux relations (1) et (2) nous en tirerons diverses conséquences.

Si un système matériel décrit un cycle en échangeant de la chaleur avec l'extérieur, pour tout élément infiniment petit de ce cycle une partie dQ de l'échange correspondra à la création ou à la rupture d'un certain nombre de liens et dQ sera proportionnel : d'une part à ce nombre, et d'autre part à la température en vertu des relations (2); par suite, dQ/T mesurera simplement le nombre de liens rompus réversiblement. Si le cycle est fermé, le nombre final de liens est égal au nombre initial, ce qui permet d'écrire

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (3)$$

C'est la forme que Clausius a donnée au second principe, et qui l'a conduit à la définition de l'entropie.

Il faut bien remarquer que la somme dQ/T définie par la relation (3) ne représente pas l'entropie de Clausius, mais seulement l'un des termes dans lesquels on peut la décomposer : cette question ne peut être discutée ici. Cette remarque étant faite, nous arrivons à une relation entre l'entropie d'un système et le nombre des liens qu'il contient, relation qu'il reste à préciser et à développer.

En particulier, nous pouvons prévoir que des relations, actuellement établies comme conséquence du second principe, pourront l'être sans avoir recours à lui en s'appuyant seulement sur les relations (2). Il est vrai qu'il est intervenu pour les établir; mais elles sont en réalité d'ordre expérimental et auraient pu être découvertes par l'expérience seule, si celle-ci avait été dirigée dans le sens voulu.

Toute cette étude est à son début; mais pour donner un exemple, il est facile de déduire des relations (2) la formule de Clapeyron, qui a été un des premiers succès de la thermodynamique. D'autres exemples suivront.

Ce qui précède est un résumé très bref. Il sera développé, avec les justifications nécessaires, dans un autre Recueil.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(*École Pratique des Hautes Études,*
13, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.)

CATALYSE. — *Rôle catalytique des centres basiques de l'alumine et de la silice-alumine dans la déshydratation des alcools.* Note (*) de MM. **François Figueras Roca**, **André Nohl**, **Louis de Mourgues** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'adsorption de tétracyanoéthylène sur l'alumine et la silice-alumine fait décroître l'activité déshydratante vis-à-vis des alcools, ceci montre que la réaction de déshydratation nécessite la présence simultanée des sites acides et basiques.

Bien que la déshydratation catalytique des alcools ait fait l'objet de nombreux travaux, dont les articles récents de Winfield (1) et de Pines (2) donnent un aperçu, le mécanisme de cette réaction est encore très controversé. La plupart des auteurs attribuent l'activité déshydratante de divers oxydes à leurs sites acides tandis que, pour Pines [(3), (4)], la molécule d'alcool est d'abord fixée sur le catalyseur à la fois par un centre acide et un centre basique.

Les propriétés oxydoréductrices des alumines et silices-alumines ont fait l'objet de récents travaux dans notre laboratoire. En particulier, Kodratoff [(5), (6)] a montré l'existence de sites donneurs d'électron sur ces solides, sites qui s'identifient à des centres basiques lorsque le solide n'a pas été chauffé au-delà de 500°C. Cette étude a été effectuée en mesurant, par R. P. E., le signal donné par le radical anion du tétracyanoéthylène (TCNE) lorsque ce réactif est adsorbé sur les sites donneurs d'électron du solide. L'adsorption préalable d'ammoniac ne supprime pas le signal alors que l'acide chlorhydrique inhibe la formation de l'ion radicalaire, ce qui montre bien que celui-ci se forme sur les centres basiques.

D'autre part, d'autres études effectuées également dans notre laboratoire par Coudurier (7) ont montré que l'activité catalytique dans la réaction d'isomérisation de l'oxyde de propylène d'un solide purement basique, le phosphate de lithium, est totalement inhibée par le TCNE. Nous avons donc cherché s'il en était de même dans la déshydratation des alcools sur divers oxydes.

Nous avons choisi comme catalyseurs : une alumine γ de 230 m^2/g de surface, une silice-alumine Ketjen à 13 % d'alumine (K 13) et une silice-alumine partiellement désaluminée par dissolution de l'alumine et contenant 2,1 % de ce dernier oxyde (K 2,1). Ces solides sont agités pendant 16 h environ avec une solution benzénique 0,01 M de TCNE, filtrés, lavés au benzène et séchés. Un témoin subit ces mêmes opérations sans TCNE.

L'activité catalytique est caractérisée par la vitesse initiale v calculée à partir des mesures effectuées dans un microréacteur différentiel, l'analyse des produits étant effectuée par chromatographie en phase vapeur. Avant leur utilisation, les catalyseurs sont portés pendant 1 h à 180°C.

Dans le tableau I sont résumés les résultats obtenus pour la déshydratation des alcools méthylique, éthylique et isopropylique. On observe que le TCNE inhibe les trois réactions, aussi bien pour la formation d'éther que d'éthylène. Nous avons également imprégné un K 13 de pérylène qui, par R. P. E., donne un radical-cation. Ce traitement ne s'accompagne d'aucune baisse d'activité, ce qui montre que l'effet inhibiteur du TCNE est spécifique et non d'origine stérique.

TABLEAU.

Vitesses exprimées en moles par seconde et par gramme.

Catalyseur.	Méthanol ($v_{176°C} \cdot 10^5$). CH_3-O-CH_3.	Éthanol ($v_{180°C} \cdot 10^8$). $C_2H_5-O-C_2H_5$.	C_2H_4.	Isopropanol ($v_{100°C} \cdot 10^8$). C_3H_6.
K 13 + benzène	28	21	6	7
K 13 + TCNE (0,01 M)	12	5,6	1,6	2
K 13 + TCNE (0,05 M)	–	1,5	0,33	–
K 13 + pérylène	–	27,7	6,7	–
K 2,1 + benzène	18,8	23	13	20,8
K 2,1 + TCNE (0,01 M)	7,6	7,8	2	12,4
γAl_2O_3 + benzène	40	3,2	0	100 (*)
γAl_2O_3 + TCNE (0,01 M)	0,8	0,22	0	7,7 (*)

(*) Vitesses à 220°C.

Comme le pérylène s'ionise sur les sites de Lewis ([9]), que la neutralisation des sites protoniques par la pyridine ([8]) ou les ions Na^+ ([10]) inhibent la réaction de déshydratation des alcools au même titre que le TCNE qui se fixe sur les centres basiques, nous sommes amenés à conclure que ce type de réaction nécessite la présence simultanée de sites acides et basiques. L'étude quantitative de l'inhibition est actuellement en cours.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) M. E. WINFIELD, *Catalysis* (P. H. Emmett Ed.), Rheinhold, New York, 7, 1960, p. 93.
([2]) H. PINES et J. MANASSEN, *Adv. in Catalysis*, Academic Press, New York, 16, 1966, p. 49.
([3]) H. PINES et C. N. PILLAI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3270.
([4]) H. PINES et F. G. SCHAPNELL, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1735.
([5]) C. NACCACHE, Y. KODRATOFF, R. C. PINK et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 341.
([6]) Y. KODRATOFF, *Thèse*, Lyon, 1967.
([7]) M. COUDURIER, M. V. MATHIEU, B. IMELIK, M. PRETTRE et E. DESGEORGES, *Colloque international sur les phosphates minéraux*, Toulouse, mai 1967.
([8]) H. PINES et W. O. HAAG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2471.
([9]) D. M. BROUWER, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 372.
([10]) H. ARAI, J. I. TAKE, Y. SAITO et Y. YONEDA, *J. Catalysis*, 9, 1967, p. 146.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre*-1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du butyne-2 diol-1.4 sur l'état de surface des dépôts électrolytiques texturés de nickel.* Note (*) de MM. **Michel Froment**, **Georges Maurin** et **Jacques Thévenin**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que la présence de faibles quantités de butyne-2 diol-1.4 dans une solution de type Watts permet d'obtenir des dépôts brillants de nickel lorsqu'ils présentent des textures d'axes [211] et [311]; par contre, les propriétés réflectrices des dépôts d'axe [100] ne sont que peu modifiées. Ce phénomène pourrait être lié à l'adsorption sélective du butyne-2 diol-1.4 sur certains plans cristallins.

Les propriétés réflectrices des métaux obtenus par dépôt électrolytique dépendent des conditions expérimentales de leur préparation. En particulier, la présence de certains composés organiques dans l'électrolyte peut entraîner une augmentation notable du facteur de réflexion spéculaire des dépôts qui deviennent brillants.

De nombreux travaux ont mis en évidence que cette évolution s'accompagnait de modifications importantes de la structure des dépôts électrolytiques. Cependant, l'examen de la littérature ([1]) ne permet pas de dégager l'influence, sur les propriétés réflectrices, de certaines particularités structurales des dépôts comme le faciès, la taille des grains et la texture de fibre.

Nous montrerons dans cette Note que l'action du butyne-2 diol-1.4 sur l'état de surface des dépôts électrolytiques épais de nickel est étroitement liée à leur texture de fibre.

Les dépôts électrolytiques de nickel de 15 μ d'épaisseur sont préparés à partir d'une solution de type Watts suivant une méthode décrite par ailleurs ([2]). L'axe de texture est déterminé au moyen de la diffraction des rayons X ([3]). L'examen de répliques et de lames minces au microscope électronique permet de connaître la taille et l'organisation des grains ainsi que leur faciès ([4]). La détermination des facteurs de réflexion diffuse R_d et totale R_t du dépôt conduit à l'évaluation de l'amplitude quadratique moyenne σ de son microrelief ([5]).

En l'absence de tout adjuvant, le pH de la solution étant fixé à 4,5 et sa température maintenue à 50°C, les dépôts de nickel présentent les axes de texture [110], [211], [100] et [110] pour des valeurs croissantes de la tension cathodique ou de la densité de courant ([6]). La présence de plus de 2 mmol/l de butyne-2 diol-1.4 dans la solution de Watts favorise l'apparition de la texture d'axe [311] au détriment de celles d'axes [211] et [100].

La figure 1 montre l'évolution de l'amplitude quadratique moyenne σ du microrelief des dépôts en fonction de la densité de courant et pour quelques concentrations en butyne-2 diol-1.4. Sur cette figure, nous avons

également indiqué la texture de fibre de chacun des dépôts étudiés. La courbe 1, relative aux dépôts obtenus à partir d'une solution de Watts, présente des minimums qui correspondent aux changements d'axes de texture. Tous ces dépôts ont néanmoins un aspect mat : en lumière visible, la valeur du rapport R_d/R_t reste voisine de l'unité. Après addition de butyne-2 diol-1.4 dans l'électrolyte, les dépôts peuvent devenir brillants, ce qui se traduit par une valeur du rapport R_d/R_t de l'ordre de 0,01 à 0,02.

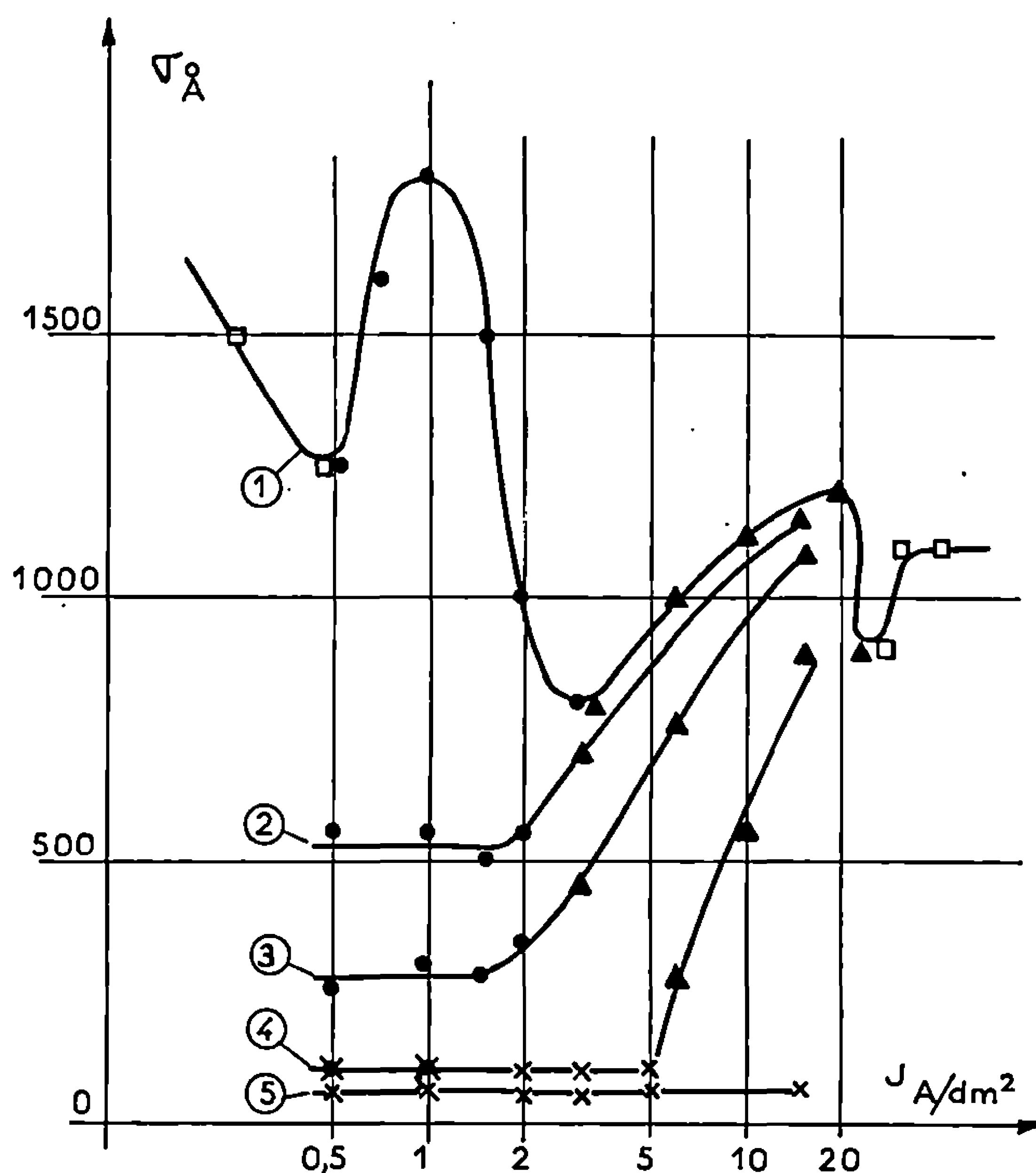


Fig. 1. — Évolution de l'amplitude quadratique moyenne σ du microrelief des dépôts de nickel en fonction de la densité de courant J et pour différentes concentrations en butyne-2 diol-1.4.

Courbe 1 : sans adjuvant; courbe 2 : c = 0,10 mmol/l; courbe 3 : c = 0,25 mmol/l; courbe 4 : c = 1,5 mmol/l; courbe 5 : c = 6 mmol/l.

Les points expérimentaux indiquent la texture de fibre de chaque dépôt : □ [110]; ● [211]; ▲ [100]; × [311].

Les courbes 2, 3, 4 et 5, relatives à des teneurs de 0,10, 0,25, 1,5 et 6 mmol/l en butyne-2 diol-1.4 montrent que l'évolution de l'état de surface dépend de la texture de fibre des dépôts de nickel. Seuls, les dépôts d'axes [211] et [311] peuvent présenter des valeurs de σ inférieures à une centaine d'angströms. La figure 2 permet de comparer l'action du butyne-2 diol-1.4 sur les dépôts présentant les textures [100], [211] et [311]. On voit que le microrelief des dépôts d'axe [100] reste peu modifié même en présence de 1,5 mmol/l de butyne-2 diol-1.4. Par contre, une teneur de 0,10 mmol/l

de ce même adjuvant provoque déjà une diminution importante du microrelief des dépôts d'axe [211].

L'observation du faciès et de la structure des dépôts permet d'interpréter cette évolution de leur microrelief. En l'absence d'adjuvant, la surface des dépôts d'axe [100] est formée de pyramides à base carrée dont la taille moyenne est de 1 μ; les facettes finement striées des pyramides seraient des plans (110). Le faciès des dépôts d'axe [211] est constitué par

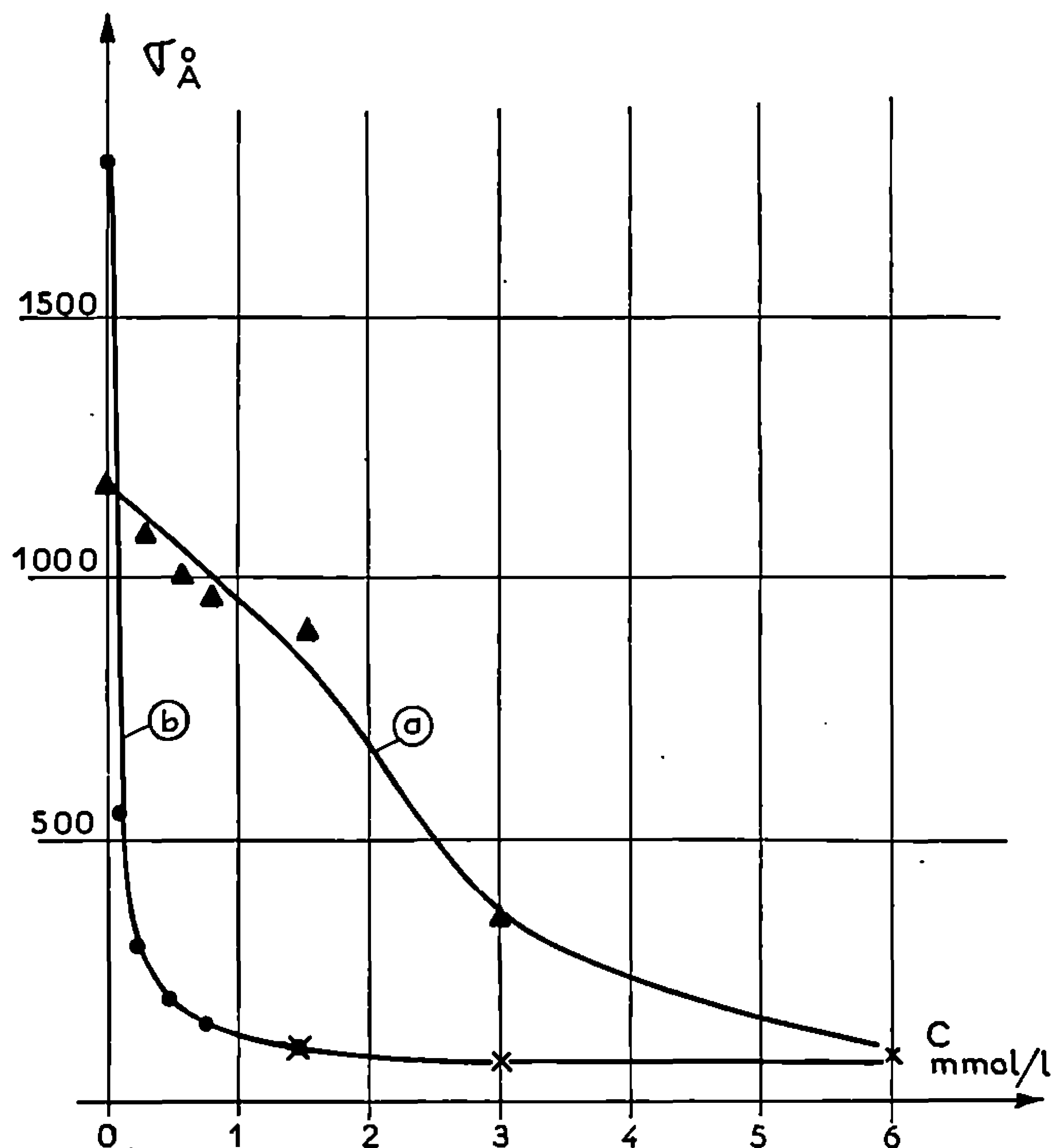


Fig. 2. — Évolution de l'amplitude quadratique moyenne du microrelief des dépôts de texture [100] (▲), [211] (●) et [311] (×) en fonction de la concentration en butyne-2 diol-1.4. Les dépôts correspondant à la courbe *a* ont été obtenus à une densité de courant de 15 A/dm², et ceux de la courbe *b* à une densité de courant de 1 A/dm².

des pyramides à symétrie binaire dont les faces sont des plans (111); les grains ont un diamètre moyen de 1,5 μ ([4]). En présence de butyne-2 diol-1.4, les pyramides caractéristiques de la texture [100] sont progressivement aplanies, et l'on n'observe une réduction notable de leurs dimensions qu'en présence de fortes quantités de cet adjuvant. Une évolution très différente a été mise en évidence pour les dépôts d'axe [211] : tout en gardant le même faciès, les pyramides caractéristiques subissent une réduction importante de leurs dimensions. Ainsi, pour des teneurs en butyne-2 diol-1.4 de 0,10 et 0,75 mmol/l, la taille moyenne des grains est respectivement de 0,75 et 0,25 μ. Les grains des dépôts très brillants d'axe [311] ont un diamètre inférieur à 0,1 μ.

Il est admis que l'influence des adjuvants organiques sur le processus de l'électrocristallisation est liée à leur adsorption sur la surface cathodique (7). Le fait que le butyne-2 diol-1.4 agisse d'une façon différente suivant la texture permet de supposer que son adsorption dépend de la nature des plans cristallins qui forment le faciès du dépôt électrolytique. Cette adsorption serait particulièrement importante sur les plans (111) et entraînerait un ralentissement de la vitesse de croissance des faces des pyramides caractéristiques des dépôts d'axe [211]. Ce phénomène pourrait favoriser le développement d'un plus grand nombre de cristallites de taille inférieure.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) J. O'M. Bockris et G. A. Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Pergamon Press, 1967.

(2) M. Froment, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 61.

(3) G. Maurin et M. Froment, *Mét. Corr. Ind.*, 487, 1966, p. 102.

(4) M. Froment et G. Maurin, *J. Microscopie*, 7, 1968 (sous presse).

(5) I. Epelboin, M. Froment et J. C. Lestrade, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4738; A. Hugot-Le Goff, *Thèse Docteur-Ingénieur*, 1966; *Galvanotechnik-Oberflächenschutz*, 5, 1967, p. 97.

(6) M. Froment, G. Maurin et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1520.

(7) H. Fischer, *Proceedings of « Surface 66 »*, 1966, Forster-Verlag A. G., Zürich, 1967, p. 24.

(Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S.
associé à la Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Sur l'enthalpie d'interactions intramoléculaires* OH-*électrons* π *dans les alcools aliphatiques acétyléniques.* Note (*) de MM. **Dominique Audo**, **Yves Armand** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la ligne de travaux antérieurs sur la bande ν(OH) des alcools éthyléniques [1], nous avons envisagé le cas d'alcools acétyléniques divers, et tenté d'interpréter leur spectre dans la même région, en fonction d'une interaction intramoléculaire OH-électrons π.

Il a été constaté que, à l'instar des alcools éthyléniques, l'éloignement progressif de la triple liaison et du groupement hydroxyle s'accompagne de deux effets sur la bande caractéristique de la forme liée intramoléculairement : diminution de l'intensité intégrée (A_i) et déplacement vers les basses fréquences.

Pour calculer le plus précisément possible l'enthalpie de cette interaction par la relation

$$\mathrm{Log}_e\left(\frac{A_i}{A_l}\right)=\frac{-\Delta H}{RT}+\left(\frac{\Delta S}{R}-\mathrm{Log}_e\, a\right),$$

avec $a=(a_l/a_i)$, rapport des intensités propres d'absorption ramenées à une mole, des formes libres (l) et liées (i), nous avons mis au point préalablement une série de programmes pour ordinateur, en langage Algol, en nous plaçant dans l'hypothèse de bandes composantes répondant chacune à l'équation de Lorentz [2] :

$$\mathrm{Log}_e\left(\frac{I_0}{I}\right)=\frac{a}{(\nu-\nu_{max})^2+b^2},$$

avec

$$2b=\Delta\nu_{\frac{1}{2}}=\text{largeur de bande à mi-absorption}=\Delta\nu_{\frac{3}{4}}\sqrt{3}=\frac{\Delta\nu_{\frac{1}{4}}}{\sqrt{3}},$$

$$a=\mathrm{Log}_e\left(\frac{I_0}{I}\right)_{max}b^2.$$

— Les spectres, en solution très diluée, de la région ν(OH) des alcools β, γ-acétyléniques primaires, secondaires et tertiaires se prêtent particulièrement bien à une décomposition en bandes simples car ils présentent deux massifs imbriqués, d'intensités voisines, correspondant respectivement aux formes libres et liée intramoléculairement.

Il est relativement facile alors d'obtenir des valeurs approchées d'enthalpie d'interactions intramoléculaires en suivant les variations des intensités intégrées des formes libres et liées en fonction de la température.

Pour plus de rigueur, nous avons substitué aux méthodes graphiques manuelles de décomposition en bandes simples des méthodes entièrement automatiques conduites sur un ordinateur « I. B. M. 7044 ».

Nous avons, en particulier, mis au point un programme-machine effectuant dans un premier temps la recherche des valeurs approchées des paramètres des bandes composantes imbriquées (bandes généralement fixées au nombre de trois) et des grandeurs nécessaires aux calculs d'enthalpie (méthode A). Cette méthode consiste essentiellement à faire rechercher d'abord la valeur et la position du maximum absolu des absorptions de l'ensemble analysé et à faire calculer les paramètres (b puis a) de Lorentz du « pic principal » sous-jacent du côté le moins perturbé par les bandes voisines. En particulier, le paramètre b est recherché en suivant la courbe des absorptions depuis le maximum pour retrouver diverses largeurs de la bande et accéder aux valeurs correspondantes du paramètre.

Ces valeurs de b — identiques dans le cas d'une bande unique répondant à l'équation imposée — sont différentes à cause, en particulier, de l'empiètement des bandes voisines. Au cours du processus de décomposition, elles évoluent normalement vers une seule valeur si la forme théorique des bandes (et la précision des mesures) ne sont pas en cause.

L'étape suivante consiste à soustraire ce premier pic calculé de la courbe totale, à rechercher le nouveau maximum absolu de la courbe restante et les paramètres du pic sous-jacent par une voie adaptée à sa position dans le spectre. La bande ainsi calculée est soustraite à son tour du spectre global et le processus ainsi schématisé se poursuit jusqu'à la stabilisation des paramètres des diverses bandes. Le bon déroulement des opérations est suivi par la diminution continue et importante de la somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales et par l'illustration, graphique, des différences entre ces mêmes valeurs.

Cette méthode qui n'exploite, en réalité, qu'une faible partie des données infrarouges disponibles dans un spectre est de précision suffisante pour traiter des spectres complexes à quelques bandes imbriquées obtenus à partir des enregistrements graphiques délivrés par les appareils à prismes (et même certains appareils à réseau) eu égard aux imprécisions instrumentales qu'ils comprennent.

Si, par contre, on dispose d'un appareillage de recherche à réseaux ou, mieux, d'un appareillage conçu pour le type d'analyse quantitative envisagée, il est nécessaire de recouper et de compléter cette méthode par une autre de principe différent. C'est en ce sens que nous avons ajouté

une méthode (B) « aux moindres carrés » classique ([3]) utilisant la modification de Levenberg ([4]). Une telle méthode utilise effectivement toutes les données spectrales en minimisant, à chaque itération, la somme des carrés des écarts entre chaque valeur d'absorption expérimentale et sa valeur calculée correspondante.

Le tableau ci-dessous donne trois exemples de valeurs des différences d'enthalpie entre bande liée intramoléculairement et bandes libres calculées à partir de spectres d'alcools β, γ-acétyléniques obtenus sur unspectrophotomètre « Perkin-Elmer 521 » (largeur de bande spectrale, 2,3 cm^{-1} à 3 600 cm^{-1}) :

Alcools β, γ-acétyléniques.		— ΔH (cal/mole). Méthode A.	Méthode A + B.
Primaire	Butyne-3 ol-1	1270 ± 150	1120 ± 70
Secondaire	Pentyne-4 ol-2	1130 ± 150	1270 ± 70
Tertiaire	Me-2 pentyne-4 ol-2	910 ± 150	1180 ± 70

Des valeurs assez proches se trouvent dans la littérature pour des alcools éthyléniques, mais elles ont été obtenues apparemment par un procédé graphique manuel, et ne peuvent être directement comparées.

— Les spectres des alcools γ, δ-acétyléniques comprennent un pic à basse fréquence relativement faible et la précision des mesures requise pour un calcul d'énergie faible de l'ordre de 1 kcal/mole devient capitale. Dans nos conditions expérimentales seule la méthode A + B semble conduire à des valeurs des différences d'enthalpie acceptables, eu égard aux cas analogues connus, bien que vraisemblablement trop faibles. Une amélioration des mesures est concevable en multipliant les spectres pour effectuer préalablement, à la machine, les corrections nécessaires.

— Les spectres des alcools δ, ε-acétyléniques (bande liée très faible) et des alcools α, β-acétyléniques (ensemble dissymétrique à bandes fortement imbriquées), ne peuvent, dans les conditions instrumentales qui sont les nôtres, être soumis à une analyse mathématique fructueuse. Nous avons mis en évidence, par des perturbations volontaires apportées dans des spectres, que certaines imprécisions expérimentales peuvent amener des variations dans les caractéristiques des bandes égales ou même supérieures à celles utilisées dans le calcul des différences d'enthalpie et provenant alors des variations en fonction de la température ([3]).

D'autre part, il apparaît nécessaire, dans ces problèmes, de procéder au préalable à une analyse fine des spectres des alcools saturés correspondants, de façon à élucider parfaitement les effets conformationnels qui subsistent pour les alcools insaturés. Des travaux sont poursuivis actuellement dans ce sens au laboratoire sur les isomères de rotation des alcools saturés, insaturés mono- et diacétyléniques, cyclopropéniques et cyclo-

propaniques de façon à effectuer des recoupements pour minimiser l'influence des imperfections instrumentales et des insuffisances théoriques.

(*) Séance du 25 mars 1968.
(1) P. Arnaud et Y. Armand, *Comptes rendus* : (*a*) 253, 1961, p. 1426; (*b*) 253, 1961, p. 1547; (*c*) 255, 1962, p. 1718; (*d*) 256, 1963, p. 4450.
(2) H. A. Lorentz, *Koninkl. Ned. Wetenschap. Proc.*, 8, 1906, p. 591.
(3) D. Audo, *Thèse 3e cycle*, 1967.
(4) K. Levenberg, *Quart. Appl. Mathematics*, 2, 1944, p. 164.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences de Grenoble,
Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination de l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le fer liquide, à 1600°C, à l'aide d'une cellule électrochimique, à électrolyte solide.* Note (*) de MM. **Christian Gatellier** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination simultanée de la teneur en oxygène dissous et de l'activité de cet élément dans le fer liquide à 1600°C, cette dernière grandeur étant mesurée à l'aide d'une cellule électrochimique utilisant un électrolyte solide à base zircone, a permis de calculer la valeur de l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le fer à cette température :

$$\Delta G^0_{1600°C} = -29\,380 \pm 100 \text{ cal/at-g.}$$

L'utilisation de certains oxydes ou de certaines solutions d'oxydes à point de fusion élevé comme électrolyte solide dans des piles électrochimiques de concentration en oxygène a eu un rapide développement à la suite des travaux de Kiukkola et Wagner (1) et de Schmalzried (2). L'électrolyte le plus couramment utilisé à haute température est la zircone stabilisée à la chaux, de formule moyenne $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$. Il présente une conductibilité entièrement ionique jusqu'à des pressions partielles d'oxygène pouvant atteindre 10^{-12} atm à 1600°C, la force électromotrice de la pile suit alors la loi de Nernst :

[A] $$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{1(O_2)}}{P_{2(O_2)}},$$

où $P_{1(O_2)}$ représente la pression partielle d'oxygène de référence et $P_{2(O_2)}$ celle que l'on veut déterminer.

Dans le fer liquide, pour tenir compte de l'activité thermodynamique de l'oxygène en solution, il est nécessaire de faire intervenir l'enthalpie libre de dissolution de cet élément dans le fer liquide ΔG^0 :

$$\left(\frac{1}{2} O_2\right)_g = [\%\,O]_{Fe}, \qquad \Delta G^0 = -RT \ln \frac{[\%\,O]_{Fe}}{[P_{(O_2)}]^{\frac{1}{2}}}.$$

Appliquée à la pression partielle $P_{2(O_2)}$, la relation [B] conduit à

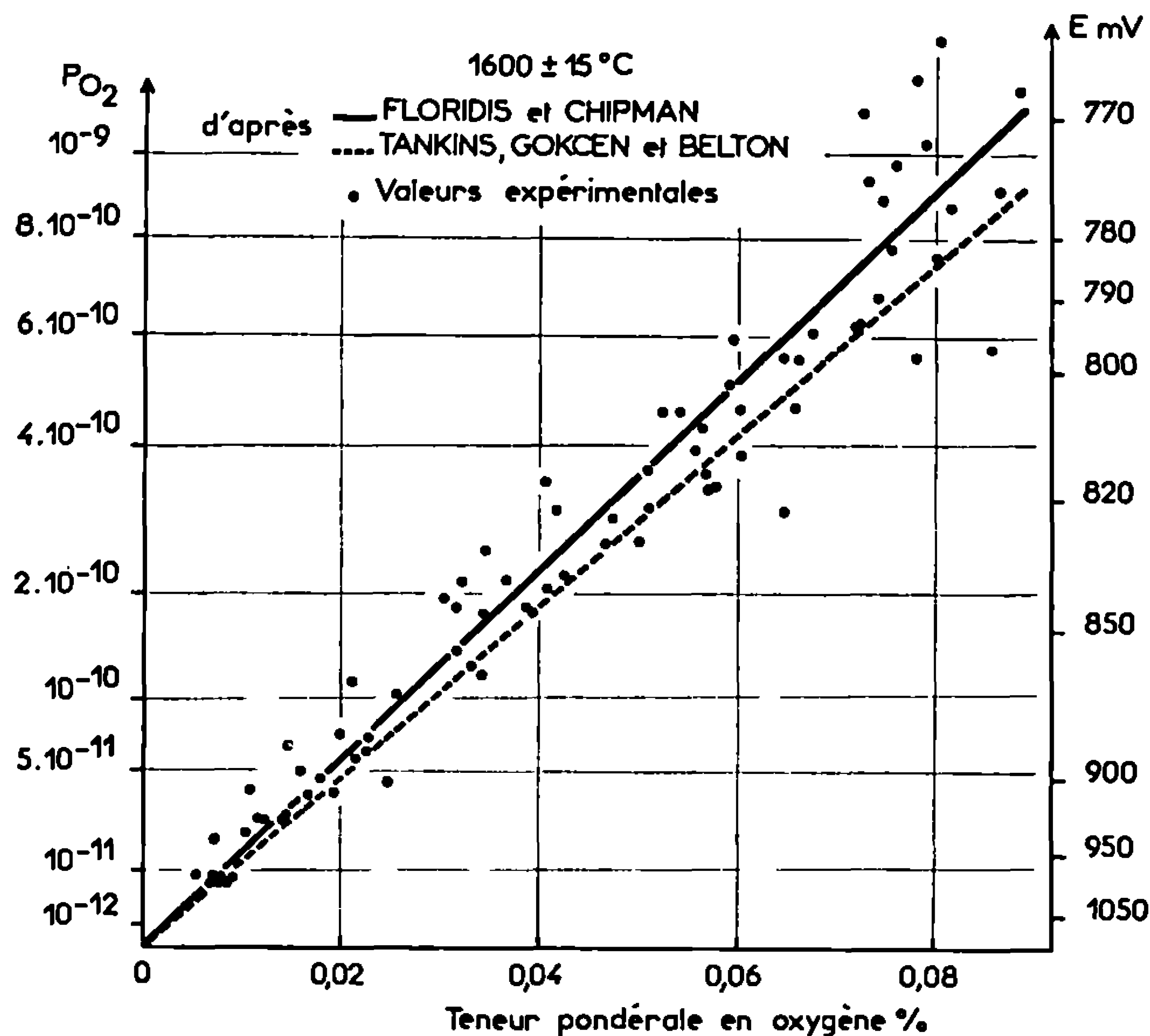
$$(P_{2(O_2)})^{\frac{1}{2}} = [\%\,O]_{Fe}\, e^{\frac{\Delta G^0}{RT}}.$$

La mesure de la force électromotrice de la pile E (relation [A]) et la détermination de la teneur du bain en oxygène dissous permet de calculer la valeur de ΔG^0.

L'électrolyte de la cellule électrochimique est constitué d'un tube en zircone stabilisée à la chaux, fermé à une extrémité. Cette gaine, en matériau fritté, qui est très sensible aux chocs thermiques, est préservée par un

manchon en céramique poreuse à base de zircone. L'ensemble est fixé à une canne creuse en acier inoxydable. Un tube réfractaire permet d'amener le gaz de référence (air) sur la surface intérieure de l'électrolyte.

L'électrode, du côté référence, est le fil de platine d'un couple Pt-Pt Rh (10 %) dont la soudure est fortement appliquée sur l'électrolyte à l'aide du tube de soufflage, l'autre électrode est constituée par un fil de platine, de fer, de tungstène ou de molybdène en contact avec le métal liquide. Dans le cas où l'électrode au contact du bain est en un autre



métal que le platine, une correction correspondant à la valeur de la f. é. m. du couple thermoélectrique métal-platine, à la température du bain, a été apportée à la f. é. m. mesurée.

Les expériences réalisées consistaient à immerger la cellule et les électrodes métalliques (Pt, Fe, W ou Mo) pendant 1 à 3 h dans un bain de fer pur d'environ 1000 g maintenu liquide à 1600 ± 15°C, sous atmosphère protectrice d'argon, par chauffage inductif (400 kHz). La teneur en oxygène du métal liquide est modifiée, en cours d'opération, par des additions soit d'oxyde de fer (FeO_x), soit d'alliage fer-carbone.

L'analyse, par fusion réductrice sous argon, d'échantillons d'alliage prélevés par aspiration en tubes de silice, permet de suivre l'évolution de l'oxygène en solution ($0{,}002 < O\,\% < 0{,}08$). La pression partielle d'oxygène qui serait en équilibre avec le bain métallique liquide est calculée à partir de la valeur de la force électromotrice de la pile au moment du prélèvement ($5.10^{-12}\,\text{atm} < P_{(O_2)} < 10^{-9}\,\text{atm}$).

L'ensemble des valeurs obtenues, dans des conditions expérimentales satisfaisantes, est porté sur la figure.

La constante d'équilibre

$$K = \frac{[\% O]_{Fe}}{(P_{O_2}^{atm})^{\frac{1}{2}}}$$

a été calculée pour chacune des déterminations, la moyenne de ces résultats étant :

$$\bar{K} = 2,677 \pm 63.$$

L'intervalle indiqué, pour un niveau de confiance de 0,95 est égal à $2ts/n$ où s est l'écart type, n le nombre de déterminations et t le « t de Student ».

Ceci conduit, pour l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le fer liquide à 1600°C, à

$$\Delta G^0_{1600^\circ C} = -29\,380 \pm 100 \text{ cal/at-g.}$$

Cette méthode, utilisée également par Fischer et Ackermann [(3), (4)] et par Schwerdtfeger (5), permet d'accéder directement à l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le fer alors que les déterminations effectuées à partir de l'étude de l'équilibre d'un mélange H_2-H_2O avec le métal liquide [(6) à (9)] nécessitent la connaissance de l'enthalpie libre de formation de la vapeur d'eau : — 34 160 cal/mole à 1600°C d'après (10).

La valeur proposée ci-dessus est en bon accord avec les travaux antérieurs cités et confirme en particulier celle de Floridis et Chipman (29 360 cal/at-g) (6) mais est environ cinq fois plus précise.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) K. Kiukkola et C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 379.
(2) H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.*, 66, 1962, p. 572.
(3) W. A. Fischer et W. Ackermann, *Archiv Eisenhüttenw.*, 36, 1966, p. 643.
(4) W. A. Fischer et W. Ackermann, *Archiv Eisenhüttenw.*, 37, 1966, p. 43.
(5) K. Schwerdtfeger, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1276.
(6) T. P. Floridis et J. Chipman, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 549.
(7) H. Sakao et K. Sano, *Trans. J. I. M.*, 1, 1960, p. 38.
(8) E. S. Tankins, N. A. Gokcen et G. R. Belton, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 820.
(9) S. Matoba et T. Kuwana, *Tetsu to Hagane Overseas*, 5, 1965, p. 187.
(10) Janaf, *Thermochemical Tables*, août 1965.

(Département Chimie, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de quelques méthylènecycloalcanes à grand cycle.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Jean-Claude Brosse**, présentée par M. Georges Champetier.

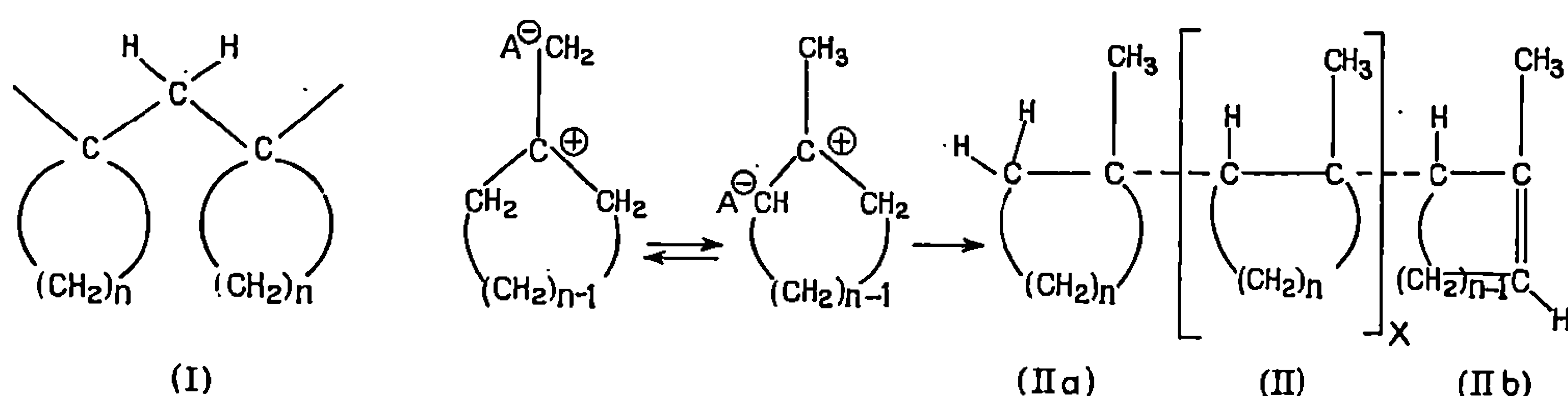
La polymérisation du méthylènecyclohexane a été décrite [1], mais ses homologues inférieurs ne semblent donner lieu qu'à la formation d'oligomères [2]. Nous avons examiné l'aptitude à la polymérisation des méthylènecycloalcanes ayant des cycles à 7, 8 et 12 carbones : par action des catalyseurs de Friedel et Crafts, des oligomères possédant de 3 à 6 motifs en moyenne ont été obtenus. L'encombrement stérique jouerait un rôle limitatif et des isomérisations ont été mises en évidence au cours de la polymérisation cationique puisque les polymères obtenus ont toujours des groupes méthyles latéraux.

Nous avons étudié la préparation des principaux méthylènecycloalcanes et, en particulier, celle du méthylènecyclododécane qui ne semble pas avoir été décrit. Les thermolyses classiques de Chugaev ou d'Hofmann [3] conduisent à des mélanges d'hydrocarbures exo- et endocycliques difficiles à séparer : en revanche, la procédure de Wittig [4] permet de transformer une cyclanone en méthylènecyclane avec un bon rendement et pratiquement sans isomérisation. Les méthylènecycloalcanes en C_7 et C_8 avaient déjà été préparés [5] par cette méthode avec des rendements ne dépassant pas 10 %. Les travaux de Conia [6] ont servi de base à l'élaboration d'une méthode dont l'originalité réside dans l'utilisation du tertioamylate de sodium comme base forte en solution dans le benzène; les rendements en méthylènecycloalcanes atteignent 80 %.

Les études relatives à la polymérisation cationique des composés de structure $R_1R_2C=CH_2$ menées par Van Lohuizen et de Vries [1] ont fourni quelques indications : les composés où $R_1=CH_3—$ et $R_2=CH_3—$, $C_2H_5—$, n-$C_3H_7—$, polymérisent facilement en présence d'acide de Lewis; toutefois, les essais de polymérisation de l'éthyl-2 butène-1 ($R_1=R_2=C_2H_5—$) ont été négatifs. Le déplacement de la densité d'électrons π de la double liaison vers le carbone qui se lie à l'acide de Lewis facilite la déprotonation de l'un des carbones adjacents au carbocation; dans le cas de l'isobutène ($R_1=R_2=CH_3—$), il se produit un équilibre dans la répartition des charges négatives, ce qui laisse au site actif la possibilité d'une réaction de propagation conduisant au polymère. Lorsque $R_1=R_2=C_2H_5—$, la déprotonation, du fait de la fugacité du carbocation, entraînerait la formation d'une double liaison peu réactive qui ne facilite pas la polymérisation, ce qui expliquerait le résultat obtenu avec l'éthyl-2 butène-1. Dans des conditions semblables, le méthylènecyclohexane donnerait, d'après Van Lohuizen et de Vries [1], un polymère de structure (I) de masse moléculaire élevée (75 000 à 120 000), ce qui oblige à admettre que le cycle à 6 carbones ne favorise pas particulièrement le départ d'un

proton en α du carbocation. D'autre part, les différences de configuration de ces monomères font apparaître un site actif plus encombré dans le cas de l'éthyl-2 butène-1 que dans le cas du méthylènecyclohexane, par suite de la libre rotation des groupes éthyles. La réactivité du carbocation est, de ce fait, réduite et tend à gêner la polymérisation. En revanche, lorsque $R_1 = CH_3$— et $R_2 = C_2H_5$— ou n-C_3H_7—, le carbocation est suffisamment dégagé pour permettre la propagation.

La polymérisation cationique des méthylènecycloalcanes à 7, 8 et 12 carbones a été tentée afin d'étudier l'influence de l'encombrement stérique et de l'aptitude à la déformation des cycles sur la polymérisation. Les réactions ont été menées dans des conditions très variables : deux solvants de polarités différentes ont été choisis, le n-hexane et le chlorure de méthylène; les températures ont été échelonnées de — 78



à + 20°C, les durées de réaction variant de 3 à 96 h; les initiateurs tels que $AlCl_3$, BF_3 ou $TiCl_4$ étaient utilisés à des concentrations variables. Des oligomères de masses moyennes comprises entre 300 et 900, ont été obtenus, ce qui correspond à des chaînes comportant de 2 à 6 unités monomères. L'influence de l'encombrement stérique se traduit par une décroissance des degrés de polymérisation lorsque la taille des cycles augmente. En revanche, les taux de conversion moyens croissent de 16 à 60 % lorsqu'on passe de C_7 à C_{12}; en effet, le cycle en C_{12} a une mobilité supérieure à celle des cycles en C_7 et C_8 et se rapproche du comportement de la chaîne linéaire; il en résulte une plus grande stabilité du carbocation, ce qui conduit à des taux de conversion plus élevés.

La spectroscopie infrarouge fait apparaître les bandes d'absorption vers 2 920, 2 950 et 1450 cm^{-1}, qui sont caractéristiques des groupements —CH_2— cycliques, et d'un pic intense à 1375 cm^{-1}, qui peut être attribué aux CH_3—. La R. M. N. confirme bien ces résultats : les atomes d'hydrogène portés par le cycle apparaissent vers $\delta = 1,4.10^{-6}$ et la présence d'un signal caractéristique des hydrogènes du méthyle peut être mise en évidence à $\delta = 0,82.10^{-6}$. La structure (I) ne s'accorde pas avec les données expérimentales; il faut donc envisager un processus d'isomérisation du monomère conduisent finalement à la structure (II). L'étape d'initiation peut s'expliquer par un équilibre des charges négatives sur les carbones adjacents au carbocation avec, pour conséquence, une extrémité

de chaîne ayant la structure (II *a*). La déprotonation du carbone adjacent au site actif entraîne, pour l'autre extrémité de la chaîne, un motif de structure (II *b*). La spectroscopie confirme entièrement ce point de vue et la R. M. N. met en évidence, dans le cas des oligomères de faible masse, des signaux à $\delta = 5{,}2.10^{-6}$ et à $\delta = 1{,}85.10^{-6}$ correspondant respectivement à un hydrogène vinylique et aux atomes d'hydrogène d'un méthyle fixé sur une double liaison carbone-carbone. Ceci est en accord avec le résultat de la comparaison des stabilités relatives des méthylènecycloalcanes et des méthyl-1 cycloalcènes [(5), (7)] qui montre la moindre stabilité de la forme exocyclique.

Les structures (II), (II *a*) et (II *b*) ont été confirmées en effectuant la polymérisation cationique des méthyl-1 cycloalcènes (C_7, C_8 et C_{12}); des oligomères de faibles masses moléculaires ont été isolés et il a été montré que leurs structures, déterminées par spectroscopie, sont en tous points semblables à celles précédemment établies.

Ainsi, la polymérisation des méthylènecycloalcanes à grand cycle en présence d'acide de Lewis est gênée par le manque de stabilité du site actif qui entraîne l'isomérisation en méthyl-1 cycloalcène, et par l'encombrement stérique des cycles en C_7, C_8 et C_{12}. Les oligomères obtenus comportent des méthyles en chaîne latérale et ils admettent donc comme « unité monomère théorique » les méthyl-1 cycloalcènes correspondants.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) O. E. VAN LOHUIZEN et K. S. DE VRIES, *Symposium de Chimie macromoléculaire*, Prague, 1965, Preprint, p. 515.

(2) C. PINAZZI et J. BROSSAS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3410.

(3) M. VILKAS et A. ABRAHAM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1960, p. 1196.

(4) (*a*) G. WITTIG et U. SCHOLLKOPF, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318; (*b*) G. WITTIG et W. HAAG, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1654; (*c*) U. SCHOLLKOPF, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 260; (*d*) J. LEVISALLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1021.

(5) A. SCHRIESCHEIM, R. J. MULLER et C. A. ROWE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3164.

(6) J.-M. CONIA et J.-C. LIMASSET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1967, p. 1936.

(7) A. C. COPE, D. AMBROS, E. CIGANEK, C. F. HOWELL et Z. JACURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1750.

(Faculté des Sciences de Caen,
Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire, C. S. U.,
route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le mécanisme de la polymérisation du chlorure de vinyle amorcée par le chlorure de tertiobutyle magnésium.* Note (*) de MM. **Alain Guyot**, **Le Doan Trung** et **Robert Riboulet**, transmise par M. Marcel Prettre.

Des études de la consommation de l'organomagnésien et de l'évolution de la distribution des masses moléculaires montrent que la polymérisation ionique du chlorure de vinyle, amorcée par le chlorure de tertiobutyle magnésium, comporte un régime stationnaire.

Dans la polymérisation du chlorure de vinyle amorcée par le chlorure de tertiobutyle magnésium, l'analyse du milieu réactionnel par chromatographie gazeuse [1] montre que les consommations du magnésien et du monomère suivent un cours parallèle. La figure 1 illustre ce résultat d'après lequel, contrairement à une hypothèse formulée précédemment [2] la réaction d'amorçage n'est pas instantanée. Par ailleurs, on peut déduire des courbes de la figure 1 que la polymérisation s'arrête faute d'agent d'amorçage et que la durée de vie des chaînes en croissance est probablement inférieure à la durée de la consommation de l'initiateur. Pour estimer cette durée de vie, des fractionnements ont été effectués sur quatre prélèvements opérés à différents intervalles de temps dans le milieu réactionnel. La destruction des liaisons Mg—C a été faite par addition soit d'eau soit d'eau lourde. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

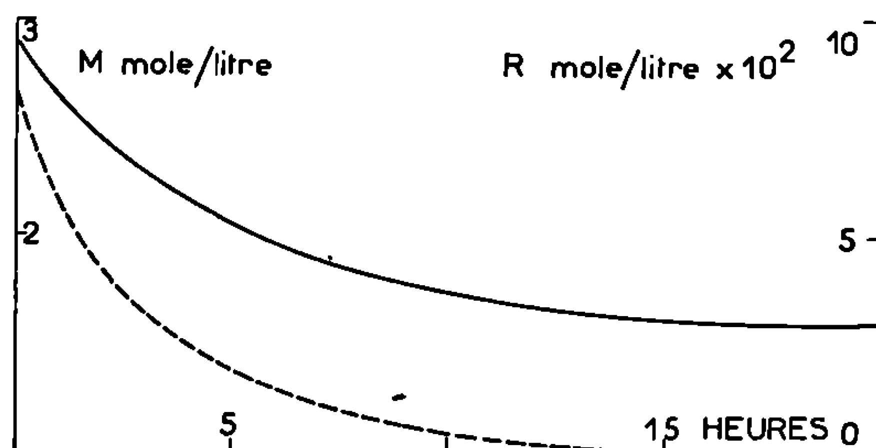
TABLEAU I.

Résultats du fractionnement.

Instant du prélèvement (mn)...		80.	145.	225.	1200.
Taux de conversion (%).......		12,5.	22.	32.	40.
Fraction insoluble.	Poids (g).......	0,67	1,5	1,9	1,8
	$\overline{M}n$............	2 300	2 200	2 400	2 700
Fractions solubles.	Poids (g).......	4,4	12,8	16,8	12,8
	$\overline{M}n$............	2 700	2 800	2 800	2 900
	Poids (g).......	5,0	6,8	6,7	5,5
	$\overline{M}n$............	1 900	2 200	1 700	2 100
	Poids (g).......	2,9	12,3	10,0	8,2
	$\overline{M}n$............	800	1 100	900	1 000
Polymère non fractionné $\overline{M}n$...		1 600	1 700	1 600	1 800

Ils montrent que, aux erreurs d'expérience près, la répartition des fractions, leur masse moyenne et la masse moléculaire moyenne du prélèvement ne varient pas de façon systématique. Rappelons que les valeurs des masses moléculaires des polymères dont la formule est

$(CH_3)_3-C-(CH_2CHCl)_n-CH_2-CH_2Cl$ sont déduits de l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire ([3]). Le spectre comporte en particulier un triplet correspondant à l'extrémité de chaîne chlorométhylique $-CH_2Cl$. Ce triplet pourrait provenir, pour une part, de la destruction par l'eau des carbanions terminaux des chaînes en croissance au moment du prélèvement. Dans le cas d'une destruction par l'eau lourde ces groupes terminaux devraient être deutérés ($-CH_2-CHDCl$). Or aucune différence sensible n'est décelée entre les spectres des échantillons prélevés au même instant et traités à l'eau ou à l'eau lourde; on peut en déduire que le nombre des chaînes actives est très limité. Cette conclusion est renforcée par le fait que, dans le spectre infrarouge des polymères correspondant aux prélèvements arrêtés par l'eau lourde, on ne décèle aucune absorption dans la région 2100 cm^{-1} correspondant aux vibrations de tension de la liaison C—D. Or le coefficient d'extinction de ces



Concentrations en monomère M (——) et en organomagnésien R (- - -) en fonction du temps.

bandes est assez élevé pour s'être montré efficace dans d'autres cas ([4]).

Dans une autre expérience, des prélèvements de faible volume, étalés au cours du temps, ont été injectés après séparation de la fraction insoluble et de la magnésie dans un appareil de chromatographie liquide sur gel perméable de polystyrène réticulé. La forme des courbes d'élution ainsi que les valeurs des volumes d'élution au maximum du pic sont quasi identiques et indépendantes du temps de prélèvement. En particulier, un prélèvement qui a été effectué en continu pendant les trois premières minutes de la polymérisation et qui a commencé en même temps que l'on procédait à l'introduction de la solution de chlorure de tertiobutyle magnésium (celle-ci dure environ 30 s), donne un volume d'élution quasi identique à celui correspondant à la fin du processus (22 h).

Instant de prélèvement (mn)...	0 à 3	60	180	330	660	1330
Volume d'élution (ml).........	147	149	150	149	150	150

Cette expérience montre que le temps de vie des chaînes actives n'excède certainement pas quelques secondes et peut être même extrêmement court.

Les résultats exposés nous conduisent à admettre que cette polymérisation comporte un régime stationnaire, puisque la durée de vie des chaînes est très courte par rapport à la durée totale du processus et même par rapport à la durée nécessaire pour provoquer la conversion d'une quantité appréciable de monomère. Cette situation est comparable à celle des polymérisations radicalaires où la décomposition totale du générateur de radicaux libres est plus rapide que la conversion du monomère, et dont l'étude théorique a été effectuée par Tobolsky ([5]). Toutefois les résultats de l'étude cinétique ainsi d'ailleurs que les particularités structurales des polymères obtenus nous amènent à confirmer la nature ionique de cette ploymérisation ou tout au moins à exclure un mécanisme radicalaire. Une publication ultérieure précisera ces points.

Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) A. Guyot, J. Vialle, T. Le Doan et Pham Quang Tho, *J. Polymer. Sc.*, part C (à paraître vol. 16).
(2) A. Guyot et Pham Quang Tho, *J. Polymer. Sc.*, part C, 4, 1964, p. 299.
(3) A. Guyot et Pham Quang Tho, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 742.
(4) A. Schindler et R. B. Strong, *Makromol. Chem.*, 93, 1966, p. 145.
(5) A. V. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5927.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Comparaison des énergies de transition électronique ΔE_2 calculées par le procédé de Hückel avec les énergies des bandes d'absorption α et β des hydrocarbures polycycliques.* Note (*) de MM. **Shou-Sin Sung** et **Philippe Lazar**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide de méthodes statistiques, on a montré sur 41 molécules d'hydrocarbures aromatiques alternants que, malgré son insuffisance inhérente, la méthode de Hückel rend bien compte de la situation des bandes d'absorption α et β pour les molécules étudiées.

La méthode L. C. A. O.-M. O. avec approximation de Hückel n'a pas toujours été appréciée à sa juste valeur. Ce manque de confiance envers une méthode toute simple est préjudiciable à l'étude de grosses molécules qui ne peuvent que très difficilement bénéficier du concours de techniques non empiriques plus élaborées. En 1962, Koutecky, Paldus et Zahradnik ([1]) après avoir comparé sur 20 molécules d'hydrocarbures polybenzéniques la position de la bande *p* avec l'énergie de transition ΔE_1, calculée par cette méthode qualifiée parfois de naïve, ont annoncé que l'ancienne attitude sceptique n'était pas justifiée et ont pensé que l'échec de l'application de cette simple méthode à l'évaluation des énergies de transition était dû :

1° à la comparaison de composés appartenant à différentes classes d'hydrocarbures;

2° à la supposition d'une simple proportionnalité entre les valeurs théoriques et expérimentales alors qu'en fait il existe seulement entre ces deux quantités une dépendance approximativement linéaire avec une constante additive non nulle. Autrement dit, la droite de régression de grandeur expérimentale en fonction de la grandeur théorique ne passe pas par l'origine des coordonnées. Cette constante signifierait une contribution quasi identique des intégrales de répulsion électronique à l'intérieur d'une famille de composés semblables.

En ce qui concerne les énergies des bandes α et β, la comparaison avec les grandeurs calculées est moins simple. On sait que ces deux bandes naissent d'une levée de dégénérescence à la suite de l'interaction des deux configurations $|1, 1 \rightarrow 2'\rangle$ et $|1, 2 \rightarrow 1'\rangle$ [suivant les notations adoptées dans la référence ([2])] qui ont une même énergie ΔE_2 par rapport à l'état fondamental selon le formalisme de Hückel pour les molécules que nous étudions. Koutecky, Paldus et Vitek ([2]) en étudiant les mêmes 20 molécules que ci-dessus ont trouvé un coefficient de corrélation élevé tant entre ΔE_2 et α ($r = 0,972$) qu'entre ΔE_2 et β ($r = 0,977$).

Notre analyse porte sur 41 molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (tableau I) dont 20 font partie du lot étudié par l'équipe de Prague. Les énergies α et β ont été prises dans le livre de Clar ([3]). Nous

TABLEAU I.

Substances.	Bandes α (cm^{-1}).	Bandes β (cm^{-1}).	(ΔE_2 en unités β). Hückel.	Déduites de (¹).
Benzène	38 400	55 900	2,00	2,04
Naphthalène	32 200	45 200	1,62	1,62
Anthracène *	26 700	39 800	1,41	1,35
Phénanthrène	29 000	39 800	1,37	1,40
Triphénylène	29 400	38 900	1,37	1,39
Chrysène	27 800	37 500	1,31	1,31
Benzo-3.4-phénanthrène	26 900	35 600	1,23	1,24
Dibenzo-1.2.3.4-phénanthrène	27 000	35 000	1,24	1,23
Picène	26 600	34 800	1,18	1,22
Dibenzo-1.2.5.6-phénanthrène	26 000	34 200	1,15	1,19
Dibenzo-3.4.5.6-phénanthrène	26 000	32 300	1,19	1,14
Benzo-1.2-anthracène	26 000	34 500	1,17	1,20
Dibenzo-1.2.3.4-anthracène	26 700	34 500	1,21	1,21
Dibenzo-1.2.5.6-anthracène	25 300	33 400	1,16	1,15
Dibenzo-1.2.7.8-anthracène	25 300	32 900	1,11	1,14
Tribenzo-1.2.3.4.5.6-anthracène	25 800	32 900	1,16	1,15
Pentaphène	23 600	31 800	0,96	1,07
(Anthra-2'.1')-1.2-anthracène *	23 800	32 600	1,14	1,10
Naphthacène *	21 200	36 500	1,07	1,14
Benzo-1.2-naphthacène *	22 100	31 300	1,01	1,02
Pentacène	23 400	33 000	0,84	1,10
Pérylène *	23 000	39 800	1,35	1,26
Coronène	23 400	32 800	1,08	1,09
Ovalène	21 500	28 700	0,94	0,94
Pyrène	26 900	36 800	1,32	1,28
Benzo-1.2-pyrène	25 800	34 600	1,22	1,19
Benzo-3.4-pyrène	24 800	33 700	1,17	1,15
Dibenzo-1.2.3.4-pyrène	22 000	30 300	1,07	0,99
Dibenzo-1.2.4.5-pyrène	25 300	32 600	1,16	1,13
Dibenzo-1.2.6.7-pyrène	25 300	34 700	1,23	1,18
Dibenzo-3.4.8.9-pyrène *	22 200	31 900	1,10	1,04
Dibenzo-3.4.9.10-pyrène	23 100	33 700	1,02	1,11
(Naphtho-2'.3')-3.4-pyrène *	21 800	29 900	0,95	0,98
Anthanthrène *	23 100	32 300	1,04	1,07
Benzo-1.2-pérylène	24 600	33 000	1,12	1,12
(Phénanthro-2'.3')-1.2-anthracène	23 600	30 900	0,98	1,05
Dibenzo-3.4.6.7-pyrène	25 300	32 600	1,16	1,13
Dibenzo-1.2.7.8-naphthacène *	23 000	30 700	1,04	1,03
Dibenzo-1.2.9.10-naphthacène *	23 100	30 700	1,16	1,03
Dibenzo-2.3.5.6-phénanthrène	24 900	32 500	1,08	1,12
Dibenzo-2.3.7.8-phénanthrène	25 500	32 800	1,11	1,14

N. B. — Les substances suivies d'un astérisque sont celles dont la bande α est confondue avec la bande *p*.

avons supposé comme les auteurs tchèques que parmi les maximums vibrationnels dans une bande, les maximums d'énergie les plus bas correspondaient aux transitions entre états vibrationnels fondamentaux (0 → 0). Il est vrai que les mesures spectroscopiques n'étaient pas faites toutes pour un même solvant ni à une même température, mais ceci n'est pas

spécialement gênant, car si ces irrégularités n'existaient pas, les corrélations éventuelles ne seraient que plus prononcées.

Nous avons calculé les coefficients de corrélation 2 à 2 entre les trois variables ΔE_2, α et β, leurs coefficients de corrélation partielle en maintenant la troisième variable constante et le coefficient de corrélation multiple de l'ensemble (tableau II).

TABLEAU II.

	$\Delta E_2 \times \alpha$.	$\Delta E_2 \times \beta$.	$\alpha \times \beta$.
Corrélations 2 à 2	0,90	0,93	0,87
Corrélations partielles (la 3e variable étant maintenue constante).......	0,50	0,69	0,20

Corrélation multiple $\Delta E_2 \times (\alpha, \beta) = 0{,}95$.

Tous ces coefficients sont hautement significatifs, sauf le dernier (0,20) qui n'est pas significatif. En d'autres termes, la corrélation entre ΔE_2 et α subsiste même lorsqu'on tient compte de β, c'est-à-dire à β constant; la corrélation entre ΔE_2 et β subsiste même lorsqu'on tient compte de α, c'est-à-dire à α constant; par contre, la corrélation entre α et β n'est plus significative lorsqu'on tient compte de ΔE_2.

On a donc intérêt à tenir compte à la fois de α et de β pour estimer ΔE_2. On trouve ainsi l'estimation linéaire

$$\Delta E_2 = 23.10^{-6}\,\alpha + 26.10^{-6}\,\beta - 0{,}30, \tag{1}$$

ΔE_2 étant exprimé en unités β et α et β en cm^{-1}.

L'intérêt de cette formule est surtout théorique. Dans le tableau I, figurent côte à côte les valeurs de ΔE_2, calculées par la méthode de Hückel et déduites par la formule (1). On constatera que l'accord est excellent. Ceci ne peut que signifier que le procédé de Hückel, malgré son insuffisance inhérente, rend parfaitement compte du phénomène que nous étudions. A noter qu'on retrouve ici le point aberrant relatif au pentacène déjà signalé par l'équipe de Koutecky. A un degré moindre, deux autres acènes linéaires, le pentaphène et le phénanthroanthracène présentent aussi un écart anormalement élevé entre les deux valeurs de ΔE_2.

L'ensemble de ces résultats est extrêmement encourageant pour les chercheurs qui s'intéressent aux grosses molécules, en particulier les biochimistes qui pourraient, comme du reste ils l'ont déjà fait, tirer nombre de renseignements à l'aide de la simple méthode de Hückel et pourraient pour des besoins plus exigeants effectuer l'interaction de quelques configurations à partir des orbitales de Hückel.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) J. KOUTECKY, J. PALDUS et R. ZAHRADNIK, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3129.
(2) J. KOUTECKY, J. PALDUS et V. VITEK, *Collection Czechoslov. Chem.*, 28, 1963, p. 1468.
(3) E. CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London and New-York, 1964.

(*C.N.R.S.*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e
et *Unité de Recherches statistiques de l'I.N.S.E.R.M.*,
16 *bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Val-de-Marne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* WV_2O_7. Note (*) de Mlle **Suzanne Mondet**, MM. **Alexandre Rimsky**, **Jacques Borène** et **William Freundlich**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système tungstène-vanadium-oxygène par thermolyse ou réduction par le tungstène d'un mélange équimoléculaire de deux oxydes WO_3 et V_2O_5 a mis en évidence deux phases ternaires : $WV_2O_{7,5}$ quadratique, et WV_2O_7 monoclinique [1]. Le présent travail concerne l'étude structurale de la phase monoclinique.

Les monocristaux obtenus, de symétrie monoclinique, se présentent sous la forme d'un parallélépipède très allongé suivant l'axe binaire.

Les diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession ont montré l'existence, en dehors d'un réseau réciproque discret correspondant à une maille de paramètres

$$a = 12,2 \text{ Å}, \quad b = 3,72 \text{ Å}, \quad c = 3,95 \text{ Å}, \quad \beta = 90^\circ,$$

de traînées de diffusion parallèles à la direction A réciproque. Elles n'existent que pour les valeurs demi-entières de k et entières de l. Elles présentent des renforcements pour les valeurs demi-entières de h. Ces faits permettent de doubler les paramètres a et b de la maille :

$$a' = 2a = 24,4 \text{ Å}, \quad b' = 2b = 7,44 \text{ Å}, \quad c' = c = 3,95 \text{ Å}, \quad \beta = 90^\circ.$$

On peut alors indicer toutes les raies du diagramme de Debye-Scherrer.

L'extinction systématique pour $k' = 2n$ donne le vecteur de la faute, 1/2 de b'. On doit donc considérer cette structure comme un empilement de plans structuraux (100) dont certains subissent une translation aléatoire 1/2 de b', qui perturbe la périodicité dans la direction a, en conservant parfaite la période 1/2 de b'.

Le volume de la maille $a'b'c$ est 717 Å^3, la densité dans le bromoforme ($d = 5,41$) conduit à six groupements de formule WV_2O_7.

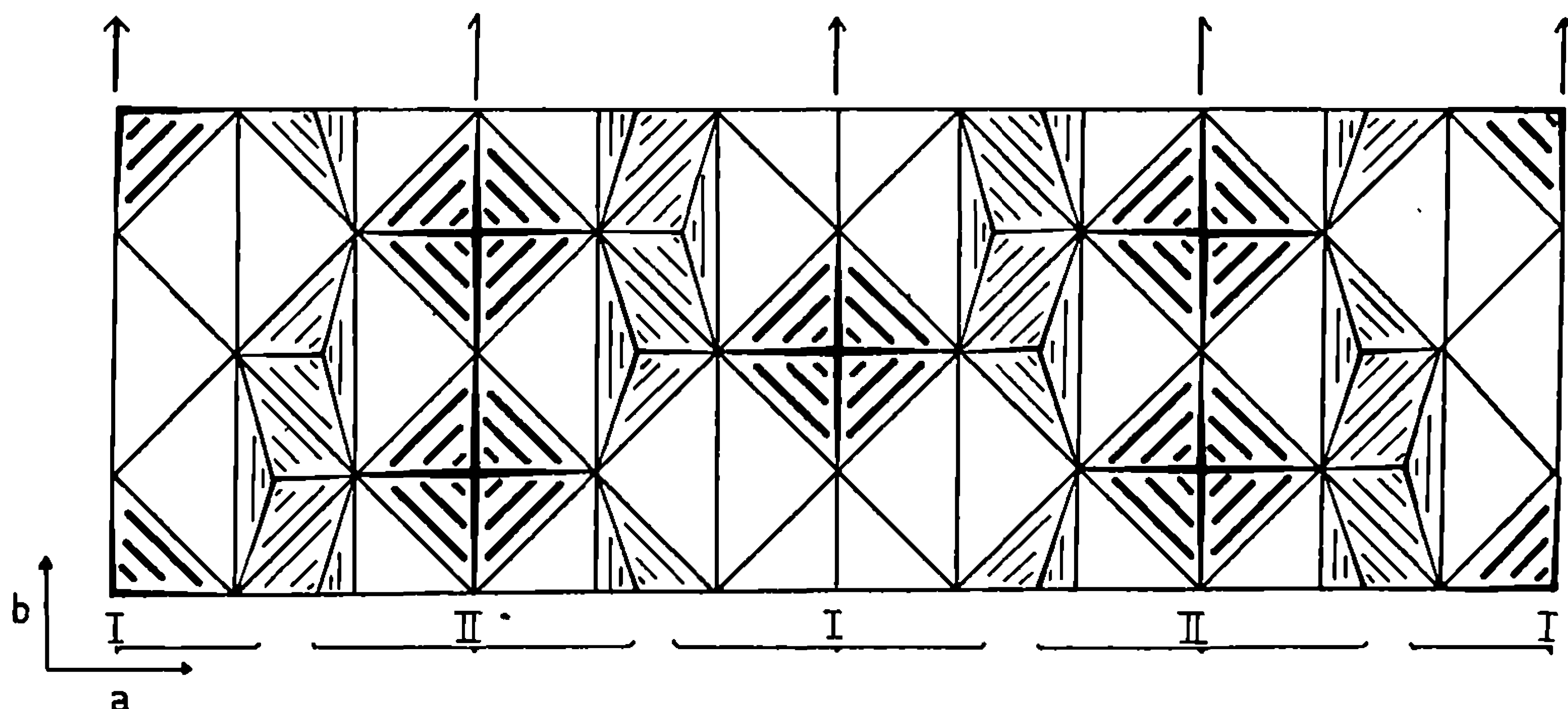
Les seules réflexions observées sont $h'k'l$ avec $h' + k' = 2n$ et sur $00l$ il n'y a pas d'extinction; cela conduit à l'un des trois groupes C 2, C m et C $2/m$.

En ne considérant que les taches discrètes, relatives à la petite maille, les réflexions observées donnent la même loi d'extinction $h + k = 2n$.

La dispersion anomale des atomes lourds permet de constater qu'il n'y a pas de miroir perpendiculaire à l'axe binaire, donc le groupe de recouvrement est C 2.

Pour déterminer la structure nous ne pouvons disposer que des intensités des réflexions discrètes avec k' pair. Les taches d'indice k' impair ne sont pas mesurables étant noyées dans les traînées de diffusion. Les réflexions $h'\,0l$, $h'2\,l$, $h'4\,l$ ont été mesurées au densitomètre et corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais non de l'absorption en raison des très petites dimensions de ces cristaux.

La déconvolution de la carte vectorielle de Patterson a permis de placer les atomes lourds. Mais elle ne nous donne que des renseignements à 1/2 de b' près. Cependant nous pouvons affirmer que la probabilité de la



translation 1/2 de b' est voisine de 0,5, les traînées étant presque continues.

Les 6 atomes de tungstène ont été placés dans deux types de site cristallographique, les uns à l'origine (multiplicité 2) et les autres en une position générale (multiplicité 4). Les premiers subissent la translation 1/2 de b' avec une certaine probabilité; cette translation ramène les seconds sur l'un de leurs équivalents.

Les 12 atomes de vanadium se répartissent dans quatre positions générales situées dans deux plans (100) voisins et liées deux à deux par la translation 1/2 de b', non caractéristique du groupe de recouvrement. Cette translation place, dans le premier plan, un atome de vanadium en une position vacante, ce qui provoque un défaut; dans le deuxième plan, elle amène un atome de vanadium en une position déjà occupée par un autre atome de vanadium : il n'y a donc là aucun changement.

Remarquons qu'on peut aussi répartir les atomes de tungstène et de vanadium dans tous les sites en leur donnant la même probabilité de présence, soit 75 %, et le calcul donne, dans ce cas, un bon résultat. Chacun des sites cristallographiques équivalents étant occupé de la même

manière, ceci devrait permettre de travailler dans la petite maille; le calcul donne alors de mauvais résultats car on ne tient pas compte des informations supplémentaires fournies par les traînées de diffusion. Par conséquent, nous adoptons définitivement la grande maille $a'b'c$.

Nous avons placé autour des atomes de tungstène et de vanadium une configuration régulière des oxygènes et envisagé un assemblage compact d'octaèdres distordus WO_6 et de bipyramides VO_5 à base triangulaire, liés entre eux par les sommets; les bipyramides VO_5 sont reliées deux à deux par une arête. Les paramètres c et $b'/2$ correspondent à la hauteur d'un octaèdre (*fig.*).

La position exacte des atomes varie légèrement avec l'entourage (site partiellement ou totalement occupé) et la position obtenue n'est qu'une moyenne des positions instantanées suivant le cas. Ceci explique que pour certains atomes, le calcul donne une forte agitation thermique. Il s'agit, en réalité, d'une dispersion de position (tableau).

TABLEAU.

	x.	y.	z.	B.		x.	y.	z.	B.
W_0...	0,000	0,013	0,000	1,79	W'_0...	0,000	0,496	0,000	1,76
W_2...	0,250	0,267	0,005	1,22	V_2....	0,111	0,801	0,864	—0,44
V_1....	0,114	0,271	0,820	0,25	V_3....	0,149	—0,010	0,179	0,35
V'_3...	0,149	0,515	0,148	0,27	O_1....	0,000	0,754	0,000	8,27
O_3....	0,000	0,243	0,000	8,27	O_2....	0,086	0,042	0,033	3,07
O_4....	0,167	0,713	0,051	2,32	O_5....	0,177	0,224	—0,051	0,63
O_9....	0,086	0,542	—0,062	—0,21	O_{10}...	0,120	0,811	0,386	2,82
O_{11}...	0,120	0,318	0,423	2,13	O_{12}...	0,149	0,040	0,590	1,04
O'_{12}...	0,170	0,480	0,658	—0,66	O_7....	0,000	0,024	0,500	0,37
O'_7...	0,000	0,524	0,577	0,21	O_8....	0,252	0,756	0,457	3,63
O_6...	0,250	0,598	0,079	—0,09					

L'affinement sur ordinateur « C. D. C. 3600 » selon un programme procédant par essais et retouches [2] a permis d'abaisser le facteur de « reliabilité des cristallographes » à 0,12 avec une corrélation de Gauss-Pierson de 96 %.

Cette hypothèse permet d'expliquer la non-stœchiométrie de cette phase dont le domaine s'étend de $WV_2O_{6,9}$ à $WV_2O_{7,1}$. La structure peut être considérée comme une succession régulière des plans I, II (*fig.*). On peut admettre une succession altérée, qui présente alors des fautes (II, II) et (I, I) :

$$\ldots \mathrm{I}, \mathrm{II}, \mathrm{I}, \underbrace{\mathrm{II}, \mathrm{II}}, \mathrm{I}, \mathrm{II}, \mathrm{I}, \mathrm{II}, \underbrace{\mathrm{I}, \mathrm{I}}, \mathrm{II}, \mathrm{I} \ldots$$

Soient p_1 et p_2 les probabilités des fautes (I, I) et (II, II); on démontre que la phase peut s'écrire sous la forme suivante :

$$(WV_2)\left(1+\frac{p_2-p_1}{3}\right)O_7,$$

Dans le cas où les fautes (I, I) et (II, II) sont présentes, l'écart $\Delta p = p_2 - p_1$ caractérise la non-stœchiométrie.

(*) Séance du 25 mars 1968.
(1) W. Freundlich, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3077.
(2) J. Borène, *Thèse*, Paris, 1967, n° C.N.R.S.A.O. 1121.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
et Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Siliciuration superficielle du molybdène à température peu élevée. Formation et nature des revêtements.* Note (*) de Mme **Charlotte Bückle**, MM. **Roger Duval**, **Robert Pichoir** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par « cémentation activée » à température supérieure à 1000°C, il est possible de former, sur molybdène pur ou allié, des revêtements constitués en majeure partie d'une couche de disiliciure quadratique, de type C 11 *b*. Les cinétiques de siliciuration isotherme sont alors paraboliques et indépendantes des réactions chimiques de transport du silicium, à condition que celles-ci ne perturbent pas le processus de diffusion. C'est ainsi que des résultats cohérents sont obtenus avec des donneurs dans lesquels un chlorure ou un fluorure de silicium se forment transitoirement [(1), (2)].

On observe par contre des phénomènes totalement différents lorsque le métal est soumis à des traitements analogues, mais à température inférieure à 900°C environ.

Au cours d'essais isothermes, les variations de poids ne correspondent plus à un régime de diffusion; leurs courbes représentatives ont toutes la même allure générale de type sigmoïde : à titre d'exemple, quelques-unes ont été tracées sur la figure 1, avec la courbe parabolique représentative de la siliciuration à 1000°C.

La siliciuration, qui peut être beaucoup plus rapide qu'à température élevée, conduit à la formation d'une couche qui est d'abord constituée essentiellement d'un siliciure hexagonal (type C 40), déjà décrit (3), et qui s'enrichit ensuite en disiliciure quadratique.

La vitesse de croissance de ces revêtements, ainsi que leur épaisseur à la fin de la période de siliciuration rapide, sont très variables suivant les conditions opératoires. Elles dépendent beaucoup de la température et de la vitesse d'apport du silicium, mais également des compositions du métal et du donneur : en effet, dans les mêmes conditions, il est possible de former des revêtements beaucoup plus épais sur les alliages TZM (Mo-0,5 Ti-0,08 Zr) et Mo-0,5 Ti que sur le molybdène pur, et la siliciuration de ce dernier est nettement accélérée lorsque du chrome ou du titane sont ajoutés à la poudre de silicium. Enfin, l'état de surface du métal est un autre facteur important, puisqu'un sablage léger confère aux échantillons une plus grande réactivité qu'un polissage métallographique.

Lorsque les conditions de traitement permettent la formation de la phase C 40, celle-ci apparaît immédiatement au contact du métal; la zone correspondante présente une cristallisation basaltique à très gros cristaux (*fig.* 2). La phase C 11 *b* est au contraire localisée dans la zone super-

ficielle du revêtement, sous forme de petits cristaux équiaxes visibles sur la figure 2.

Il a d'ailleurs été observé que les couches de siliciure C 40 se transforment au recuit en un assemblage de cristaux équiaxes de disiliciure quadratique (*fig.* 3). La recristallisation est très rapide au-dessus de 1000°C,

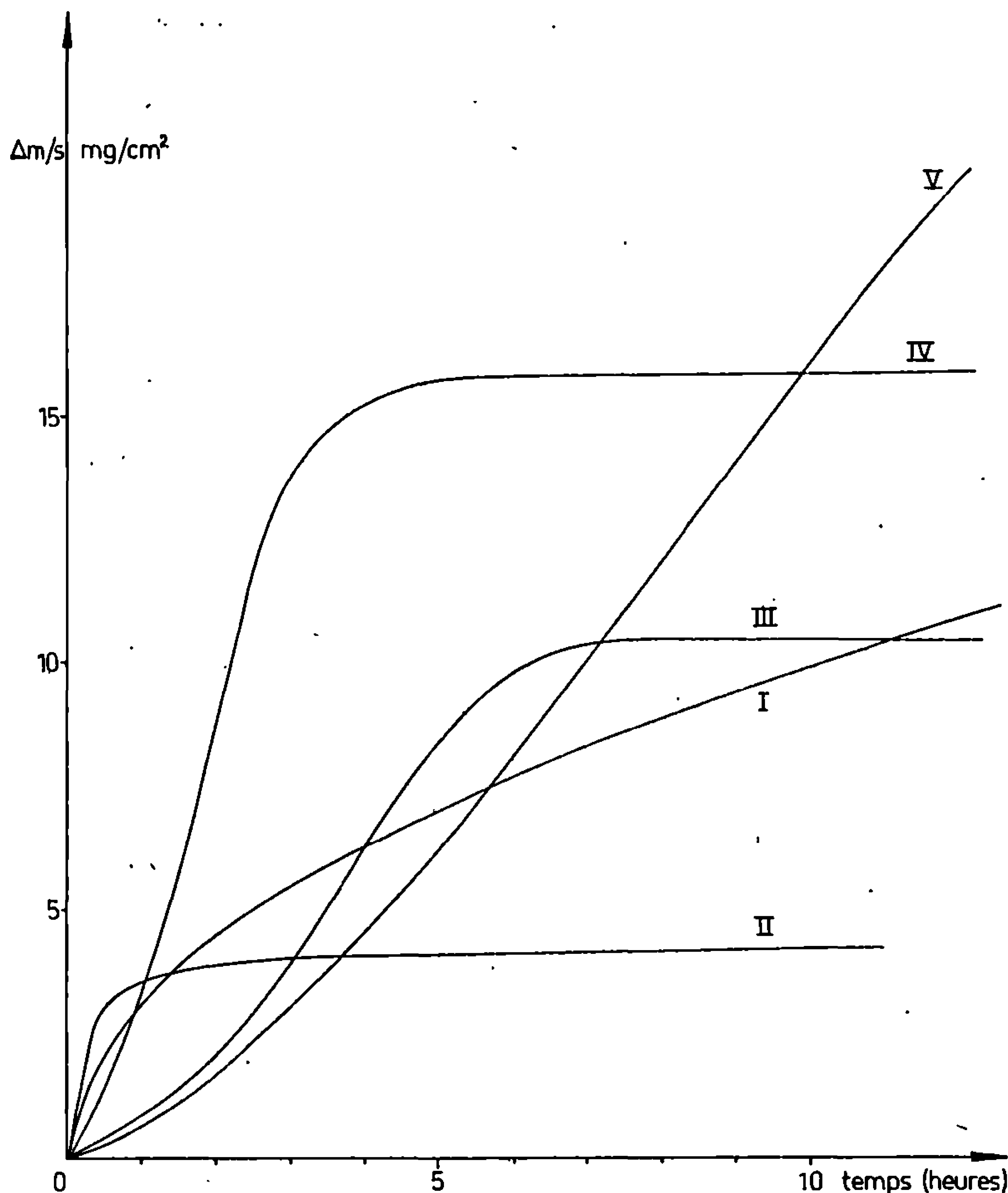


Fig. 1. — Isothermes de siliciuration dans différentes conditions opératoires précisées dans l'ordre : métal-donneur-température.
I : Mo ($Si-SiCl_4$), 1000°C; II : Mo ($Si-SiCl_4$), 800°C; III : Mo ($Si-Cl_4$), 720°C; IV : Mo (90 Si-10 $CrSi_2-SiCl_4$), 720°C; V : TZM ($Si-SiCl_4$), 720°C.

Explication de la Planche.

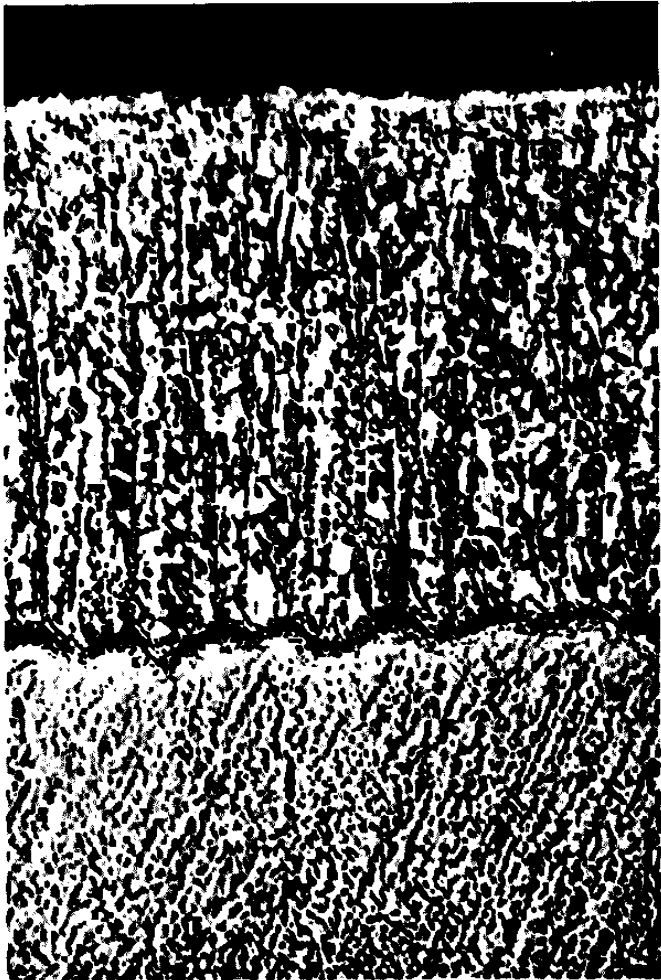
Fig. 2. — Revêtement réalisé en 4 h à 750°C. (G × 500, lumière polarisée.)

Fig. 3. — Revêtement réalisé en 4 h à 750°C et recuit à 1100°C pendant 4 h. (G × 500, lumière polarisée.)

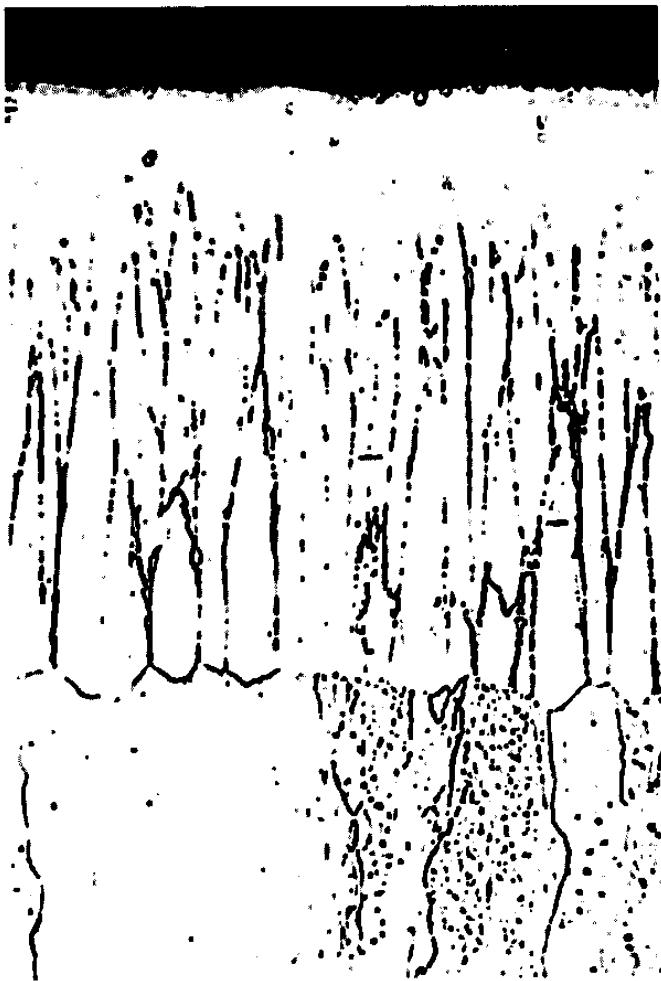
Fig. 4. — Revêtement réalisé en 4 h à 1100°C et recuit à 1100°C pendant 100 h. (G × 500, lumière polarisée.)

Fig. 5. — Revêtement réalisé en 4 h à 750°C. (G × 500, fond clair.)


2


3


4


5

et elle se produit aussi, mais beaucoup plus lentement, aux températures adoptées pour la siliciuration.

D'autre part, les revêtements de disiliciure quadratique formés en régime de diffusion présentent toujours une structure de type basaltique, même après des traitements thermiques de longue durée à 1100°C (*fig.* 4).

Lors des siliciurations à température peu élevée, la formation de la phase C 11 *b* semble donc résulter de la recristallisation de la phase C 40.

Les couches de siliciure hexagonal présentent d'ailleurs une particularité intéressante : elles contiennent des inclusions (*fig.* 5), qui sont constituées de molybdène, comme le montre la microanalyse, et qui se développent au recuit, par suite de leur transformation en Mo_5Si_3 (*fig.* 3).

Aux températures inférieures à 900°C, la siliciuration du molybdène présente donc de nombreux phénomènes particuliers et la complexité des mécanismes réactionnels justifie une étude approfondie qui se poursuit actuellement.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) J. Aubry, R. Duval et B. Roques, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 996.

(2) Procédé de silieiuration O.N.E.R.A.

(3) J. Aubry, R. Duval et B. Roques, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2665.

(Mme Ch. B. et R. P. : *Division des Matériaux, Office National d'Études et de Recherches aérospatiales, Châtillon, Hauts-de-Seine;*
R. D. et B. R. : *Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la thermolyse de l'oxalate de cobalt dihydraté.* Note (*) de MM. **Guy Périnet**, **Le Van My** et **Pierre Bianco**, présentée par M. Georges Chaudron.

La thermolyse en atmosphère inerte de l'oxalate de cobalt dihydraté conduit au sel anhydre et à la formation de l'oxyde cobalteux. Ce dernier est réduit par le monoxyde de carbone en cobalt. On a mis en évidence la recristallisation du sel déshydraté et déterminé sa chaleur de formation.

La thermolyse de l'oxalate de cobalt a fait l'objet de nombreuses publications. L'hypothèse d'une dissociation directe de ce sel en cobalt métallique proposée par Robin ([1]) a été écartée par les travaux plus récents [([2]), ([3]), ([4])]. Dans le but de mettre en évidence des différences dans les mécanismes apparents dans la décomposition des carboxylates de nickel et de cobalt ([5]), nous avons repris ces thermoanalyses en utilisant des vitesses de chauffage linéaire très lentes (5°C/h), avec un microcalorimètre type Tian-Calvet et un thermoanalyseur récemment mis au point par l'un de nous ([6]). D'autres techniques (spectroscopie, chromatographie et thermogravimétrie) ont été également employées. Les conditions expérimentales sont identiques à celles des travaux antérieurs [([5]), ([7])].

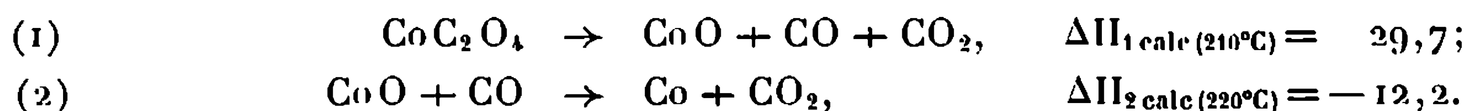
Tableau I.

(θ_d, température de début de réaction en °C;
ΔH, enthalpie de réaction, en kcal.mole^{-1}.)

Conditions expérimentales.	Déshydratation. θ_d.	Déshydratation. ΔH.	Recristallisation (pic *b*). θ_d.	Recristallisation (pic *b*). ΔH.	Décomposition. θ_d.	Décomposition. ΔH.	Réduction partielle (pic *d*). ΔH.
A l'air libre	153 ±2	24,2 ±3	—	—	210 ±10	—52,2 ±6,5	—
Sous argon (760 mm de mercure)	152 ±2	23,2 ±3	230 à 245	—4,5 ±0,5	305 ± 2	19,0 ±2,3	3,1
Sous vide (10^{-2} torr)	125 ±2	26,9 ±3,2	—	—	300 ± 5	29,6 ±3,6	—

Résultats expérimentaux. — Des résultats obtenus par ces différentes techniques et rassemblés dans le tableau I et la figure, il apparaît un certain nombre d'observations :

a. Par chauffage en *milieu inerte*, l'oxalate de cobalt dihydraté perd simultanément ses deux molécules d'eau (pic *a*). Sa décomposition s'effectue en deux étapes principales :

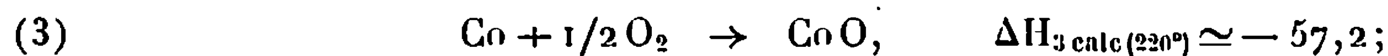


(1) $CoC_2O_4 \rightarrow CoO + CO + CO_2$, $\Delta H_{1\ calc\ (210°C)} = 29,7$;

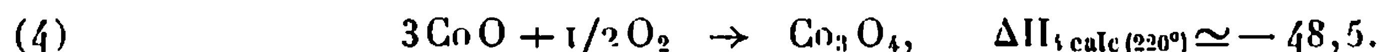
(2) $CoO + CO \rightarrow Co + CO_2$, $\Delta H_{2\ calc\ (220°C)} = -12,2$.

Il apparaît finalement, vers 300°C du cobalt cubique. Ainsi nous avons expérimentalement mis en évidence la formation de l'oxyde, ce que nous n'avons pas pu faire dans la thermolyse de l'oxalate de nickel.

Sous atmosphère d'*oxygène* ou en présence d'*air*, aux réactions (1) et (2) s'ajoutent les réactions d'oxydation :

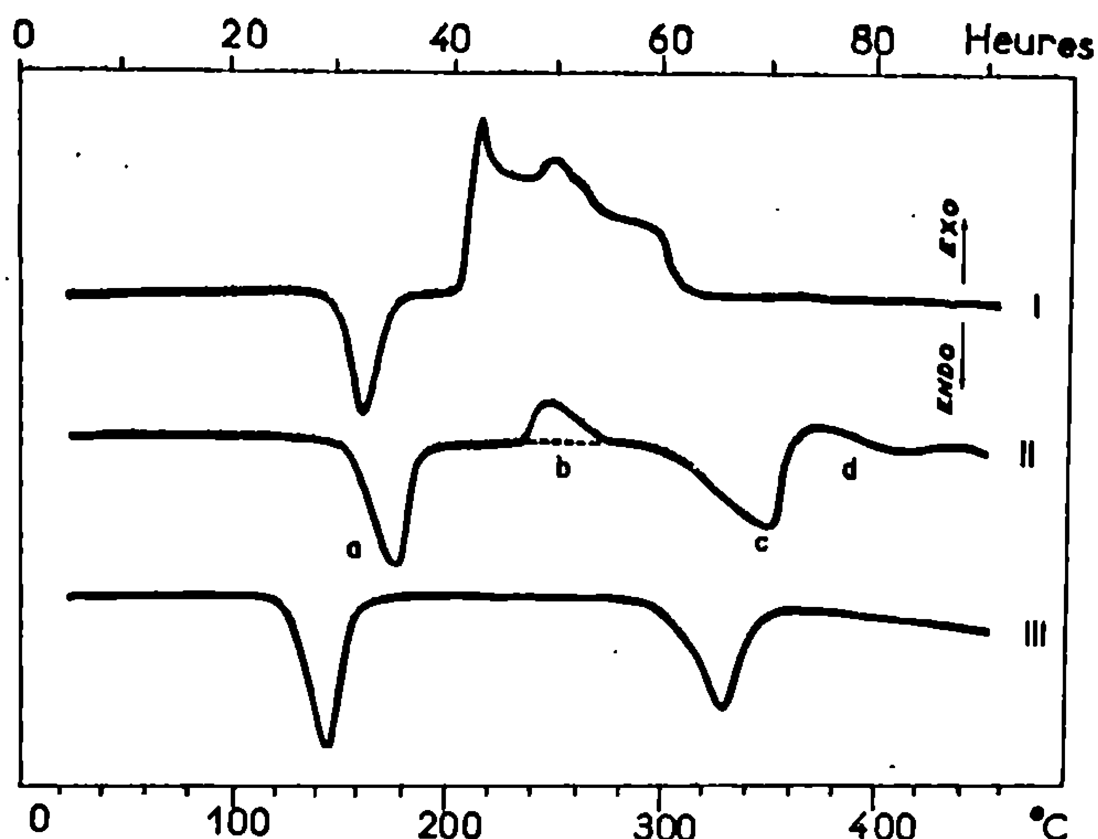


(3) $Co + 1/2\,O_2 \rightarrow CoO, \quad \Delta H_{3\,calc\,(220°)} \simeq -57{,}2;$



(4) $3\,CoO + 1/2\,O_2 \rightarrow Co_3O_4, \quad \Delta H_{4\,calc\,(220°)} \simeq -48{,}5.$

Sous *vide dynamique* poussé, la thermolyse se limite généralement à la réaction (1).



Thermolyse de l'oxalate de cobalt dihydraté.

I : à l'air libre; II : sous argon; III : sous vide.

b. Le milieu inerte n'influe pas sur la déshydratation, tandis que le vide l'accélère notablement. De même, l'air ou l'oxygène favorise considérablement la décomposition du sel anhydre, comme l'ont remarqué Dollimore et Griffiths [8] ou Boulle et Dorémieux [4].

Le sel déshydraté obtenu dans tous ces milieux est généralement mal cristallisé. La présence de la vapeur d'eau semble contribuer à sa recristallisation. Ainsi le pic *b* (courbe II) correspondant à cette cristallisation disparaît lorsqu'on évacue la vapeur d'eau dégagée lors de la déshydratation.

c. Les thermicités mises en jeu et déterminées au calorimètre concordent d'une manière satisfaisante avec les calculs thermodynamiques. On peut résumer les chaleurs de décomposition du tableau I par les égalités suivantes :

Sous vide : $+29{,}6$ kcal.mole$^{-1} \simeq \Delta H_1$;

Sous argon : $+19{,}0 - 3{,}1 \simeq \Delta H_1 + \Delta H_2$;

A l'air libre : $-52{,}2 \simeq \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + 1/3\,\Delta H_4$.

Enfin, la valeur expérimentale de — 29,6 + 3,6 kcal correspondant à la décomposition sous vide, pourrait être utilisée pour déterminer la chaleur de formation de l'oxalate de cobalt. On obtiendrait alors la valeur — 207,9 kcal.mole^{-1}, ce qui rejoint celle que nous avons déterminée par calorimétrie de dissolution (— 207,8 ± 11,3 kcal.mole^{-1}).

(*) Séance du 25 mars 1968.
(1) J. Robin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1078.
(2) R. David, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 719.
(3) A. Boulle et R. David, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 495.
(4) A. Boulle et J. L. Dorémieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 224.
(5) G. Périnet et Le Van My, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 201.
(6) G. Périnet, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 89, 1966, p. 325.
(7) G. Périnet et Le Van My, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 732.
(8) D. Dollimore et D. L. Griffiths, *Thermal Anal. Proc. Ist. Ther. Anal. Conf. Aberden*, 1965, Mac Millan et Co., London, 1965, p. 126.

(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône*
et *Faculté des Sciences,*
3, *place Victor-Hugo, Marseille,* 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle forme du pentaborate d'ammonium octohydraté.* Note (*) de M. **Paul Toledano** et Mme **Marie-Annick Hebrard-Matringe**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle variété du pentaborate d'ammonium octohydraté : $(NH_4)_2O.5\,B_2O_3.8\,H_2O\,\beta$, a été mise en évidence. Le tableau de ses distances réticulaires est donné, ainsi que son mode de préparation. L'étude du système binaire eau-pentaborate a permis de délimiter le domaine de stabilité de cette phase.

L'existence d'un autre pentaborate d'ammonium est également signalée.

Dans une Note précédente ([1]) où la nappe de *l'ammonioborite :* $(NH_4)_2O.5\,B_2O_3.5\,1/3\,H_2O$ était délimitée dans le système ternaire H_2O-$(NH_4)_2O$-B_2O_3 ([2]), un autre pentaborate avait été entrevu; nous l'avions considéré comme étant probablement un octohydrate.

Nous avons repris l'étude de cette phase solide en vue de l'identifier et de préciser son domaine d'existence.

Ce nouveau sel s'obtient facilement à la température ordinaire, par agitation prolongée (une dizaine de jours) d'une solution saturée du pentaborate d'ammonium octohydraté anciennement connu, que nous désignerons par la lettre α. Comme on le verra plus loin, ce pentaborate : $(NH_4)_2O.5\,B_2O_3.8\,H_2O\,\alpha$ est, à la température ordinaire, la phase la plus métastable. Il donne naissance successivement au composé, objet de ce travail, puis à l'ammonioborite. Cependant l'apparition de ce dernier borate, qui constitue la phase stable, est très tardive à cette température, même en présence de germes.

TABLEAU I.

Distances réticulaires du pentaborate octohydraté β.

d (Å).	I_r.	d (Å).	I_r.
6,04	59	2,92	13
5,86	61	2,83	51
5,74	16	2,60	9
4,47	7	2,51	9
4,31	15	2,40	4
3,53	22	2,33	7
3,45	48	2,24	8
3,43	5	2,23	9
3,34	100	2,17	8
3,33	9	2,15	15
3,28	26	2,13	6
3,07	5	2,10	23
3,00	14	1,92	13

L'analyse des cristaux de la nouvelle phase solide montre qu'il s'agit bien d'un pentaborate et probablement d'un octohydrate. La thermogravimétrie réalisée à partir de cristaux humides confirme ce résultat.

Elle a été conduite de la façon suivante : l'échantillon est chauffé lentement de 25 à 100°C puis maintenu à 100°C pendant plusieurs heures. Le départ de l'humidité s'effectue dès le début du chauffage, puis après un palier très nèt situé entre 50 et 100°C, la déshydratation proprement dite commence et se poursuit lentement jusqu'à formation d'ammonioborite. Le palier, qui est relatif au nouveau pentaborate, correspond à un degré d'hydratation de 8 H_2O. On est donc bien en présence d'une deuxième variété de pentaborate d'ammonium octohydraté. Elle sera désignée au cours de ce travail par la lettre β. Son diagramme radiocristallographique, obtenu avec une chambre de diffraction Seeman-Bohlin par transmission, a permis de dresser le tableau de ses distances réticulaires (tableau I).

De même que la variété α (³), l'octohydrate β se transforme lentement en ammonioborite par chauffage vers 100°C. Pour établir les conditions d'équilibre relatives à ces différents sels, nous avons étudié le système binaire eau-pentaborate d'ammonium entre les basses températures et 100°C. La partie la plus suggestive de ce système (températures inférieures à + 15°C) est représentée par le diagramme de la figure. Les valeurs numériques correspondantes sont groupées dans le tableau II. Les diverses phases solides sont symbolisées par trois chiffres indiquant successivement la composition moléculaire en oxyde d'ammonium, en anhydride borique et en eau.

TABLEAU II.

Solubilité des pentaborates d'ammonium

(en grammes de sel anhydre pour 100 g de solution).

t°C.	1-5-8 α.	1-5-8 β.	1-5-5 1/3.
— 1,6	–	3,81 (*)	–
— 1,08	3,79	–	–
— 0,85	3,815	3,815	–
— 0,8	–	3,82	–
0	3,93 (*)	3,84	–
2	4,11 (*)	4,01	–
4	4,35 (*)	4,27	–
5	–	4,45	–
6	–	4,60	4,60
10	5,31 (*)	–	5,15

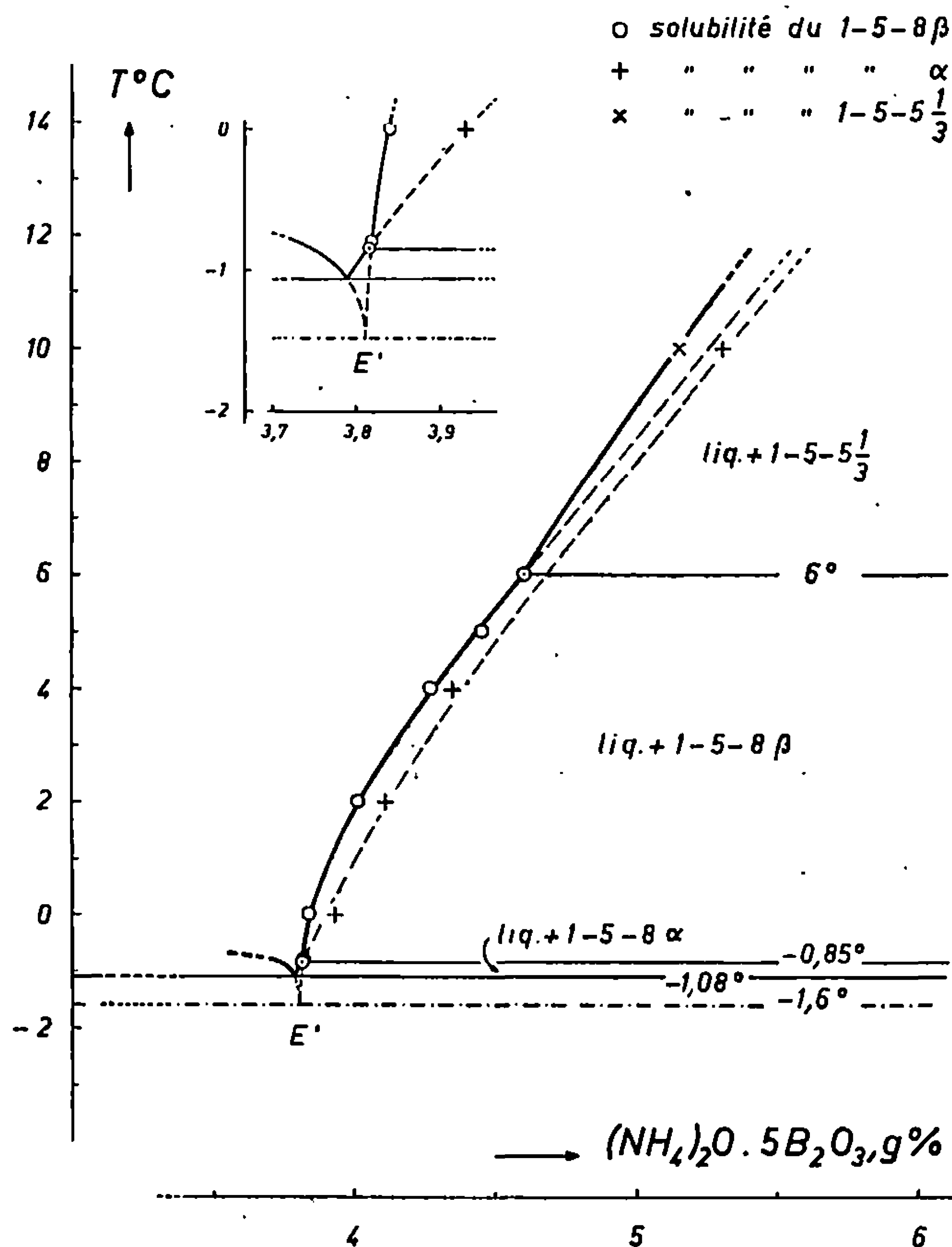
(*) Équilibres métastables.

A chacune des températures étudiées, de multiples essais ont été effectués en partant soit d'ammonioborite, soit d'octohydrate α ou β, soit du mélange de ces sels. Les restes ont été identifiés par examen radiocristallographique.

Sur le diagramme on voit que l'eutexie stable entre l'octohydrate α et la glace se situe à la température : — 1,08°C. Les mélanges préparés à partir d'octohydrate β fournissent, quant à eux, une eutexie-glace méta-

stable à — 1,6°C (E′). Ces températures ont été déterminées par analyse thermique directe et différentielle conduite à l'échauffement.

La transformation entre les variétés α et β de l'octohydrate a lieu à — 0,85°C. Elle a été mise en évidence par analyse thermique et par des mesures de solubilité effectuées à cette température.



Le pentaborate octohydraté β est en équilibre stable avec sa solution de — 0,85 à + 6°C, température à laquelle il donne naissance à l'ammonioborite. La transition à 6°C n'a pu être mise en évidence par analyse thermique en raison de la lenteur de la réaction; elle a cependant été précisée grâce à des mesures de solubilité qui ont montré, à cette température, la cristallisation du mélange des deux pentaborates. Au-dessus de 6°C s'étend le domaine de stabilité de l'ammonioborite qui a été étudié jusqu'à 100°C (1).

Jusqu'à 90°C les équilibres métastables sont très tenaces. Entre — 0,85 et 10°C l'apparition de la phase stable nécessite une durée d'agitation de quinze jours à trois semaines, en présence de germes. La lenteur des transformations explique que l'octohydrate β puisse être isolé à la tempé-

rature ordinaire et que l'octohydrate α ait été longtemps considéré comme l'unique pentaborate participant aux équilibres liquide-solide des borates d'ammonium en présence d'eau [(1), (4)].

TABLEAU III.

d (Å).	I_r.	d (Å).	I_r.
11,35	24	2,89	70
5,65	75	2,85	100
5,50	100	2,81	83
2,95	85	2,74	60
2,94	65		

L'étude du système binaire eau-pentaborate et du système ternaire H_2O-$(NH_4)_2O$-B_2O_3 aux températures supérieures à 100°C est en cours. Elle a permis de mettre en évidence un nouveau pentaborate. Sa composition, déterminée simplement par analyse des cristaux, conduirait à la formule $(NH_4)_2O.5B_2O_3.4H_2O$. Une espèce naturelle, la *larderellite*, répond à cette formule (5), mais le diagramme radiocristallographique de ce minéral est différent de celui que nous avons obtenu pour ce nouveau sel. Le tableau III groupe les distances réticulaires et les intensités relatives des raies principales de cette phase.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) P. TOLÉDANO et Mlle M. A. MATRINGE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 305.

(2) L'entité $(NH_4)_2O$ n'a pas de signification objective, mais permet d'utiliser la commodité d'une écriture dualistique des formules.

(3) J. R. CLARK et C. L. CHRIST, *Amer. Mineral.*, 44, 1959, p. 1150.

(4) P. TOLÉDANO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1966, p. 1933.

(5) J. R. CLARK, *Amer. Mineral.*, 45, 1960, p. 1087.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels.*
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sel double* $Na_2Zn(SO_4)_2$: *variétés cristallines et hydrates.* Note (*) de M. **Louis Cot** et Mlle **Michèle Tiesi**, présentée par M. Georges Champetier.

Par dégradation thermique, $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$ conduit à un dihydrate et à un sel double anhydre existant sous quatre variétés allotropiques. Les domaines d'existence et les diagrammes Debye-Scherrer sont précisés pour les diverses phases.

Dans le système ternaire Na_2SO_4-$ZnSO_4$-H_2O, le sel double tétrahydraté $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$ présente une solubilité congruente au-dessus de 21°C [1]; sa préparation ne présente donc aucune difficulté. Son diagramme Debye-Scherrer, obtenu par la méthode goniométrique, s'indexe dans le système monoclinique après affinement des paramètres donnés par Giglio [2]. Le groupe spatial est $P\,2_{1/c}$ ou C^5_{2h}. Les résultats sont les suivants :

$$a = 5,536 \pm 0,002\ \text{Å}; \quad b = 8,249 \pm 0,001\ \text{Å}; \quad c = 11,078 \pm 0,004\ \text{Å};$$
$$\beta = 100,17 \pm 0,07°; \quad \text{d'où} \quad V_x = 497,9 \pm 0,5\ \text{Å}^3; \quad d_x = 2,503 \pm 0,003.$$

La densité mesurée pienométriquement ($d_{exp} = 2,505 \pm 0,004$) impose deux motifs $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$ par maille.

1° A la thermobalance à l'air, avec une montée de température de 5°C/h, le tétrahydrate commence à perdre son eau dès 86°C pour conduire à un pseudo-palier correspondant à un degré moyen d'hydratation de 1,25 à 1,50 mole d'eau par mole de sel anhydre. Le palier final (170 à 596°C) correspond au domaine d'existence du sel double anhydre $Na_2Zn(SO_4)_2$; en effet, les diagrammes de diffraction X d'échantillons obtenus dans ce domaine de température ne renferment aucune raie des sulfates simples Na_2SO_4 ou $ZnSO_4$, ce qui est contraire aux indications de Schevchuk et Lepeshkov [1]. Le pseudo-palier signalé ci-dessus correspond, en fait, à la formation du dihydrate $Na_2Zn(SO_4)_2.2H_2O$. Ce dernier n'a pu être isolé pur qu'en opérant sous une tension de vapeur d'eau voisine de 12 mm de mercure. On le prépare ainsi, avec une bonne cristallinité, à partir du tétrahydrate, par chauffage isotherme vers 105°C jusqu'à poids constant. Son diagramme Debye-Scherrer est identique à celui de $Na_2Ni(SO_4)_2.2H_2O$ déjà étudié [3] ainsi que le montre la liste ci-après donnant les distances interréticulaires en angströms et les intensités relatives de chacune des raies de diffraction.

$Na_2Zn(SO_4)_2.2H_2O$: 6,32 (100); 5,00 (75); 4,71 (20); 4,52 (25); 4,30 (5); 3,50 (50); 3,33 (60); 3,18 (25); 3,07 (80); 2,83 (5); 2,69 (70); 2,63 (70); 2,56 (30); 2,29 (30); 2,214 (10); 2,125 (40); 2,047 (5); 2,012 (5); 1,708 (15); 1,662 (20); ....

2° Sous vide dynamique de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure, le sel $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$ commence à perdre son eau de cristallisation

dès la température ambiante pour conduire directement au sel double anhydre stable de 140 à 450°C. Une nouvelle perte de poids s'observe dès 450°C, s'amplifie vers 550°C et est terminée dès 676°C. Le produit est pulvérulent; son diagramme Debye-Scherrer correspond au mélange de sulfate disodique et d'oxyde de zinc. Le bilan pondéral entre 432 et 676°C est celui de la réaction



$$Na_2Zn(SO_4)_2 \rightarrow Na_2SO_4 + ZnO + SO_2\nearrow + 1/2\,O_2\nearrow$$

3° Les essais d'analyse thermique différentielle à l'échauffement, faits à partir de $Na_2Zn(SO_4)_2.4H_2O$ présentent trois pics endothermiques importants qui s'attribuent aisément : le premier au départ des deux premières molécules d'eau, le second à la déshydratation totale et le dernier, réversible au refroidissement, à la fusion du sel double anhydre à 458°C. On remarque de plus, entre 300 et 400°C, plusieurs effets thermiques de faible amplitude qui correspondent à des transformations cristallines qu'un examen aux rayons X révèle d'une manière indiscutable. Pour cet examen nous avons utilisé un four pour diffractométrie réalisé dans notre laboratoire. Quatre variétés cristallines du sel $Na_2Zn(SO_4)_2$ ont été ainsi mises en évidence et caractérisées par leur diagramme Debye-Scherrer :

$Na_2Zn(SO_4)_2$ (I) : 8,41 (15); 7,43 (20); 5,98 (20); 4,74 (25); 4,34 (45); 3,86 (35); 3,70 (50); 3,22 (35); 3,06 (25); 2,82 (100); 2,71 (10); 2,62 (5); 2,526 (50); 2,390 (10); ....

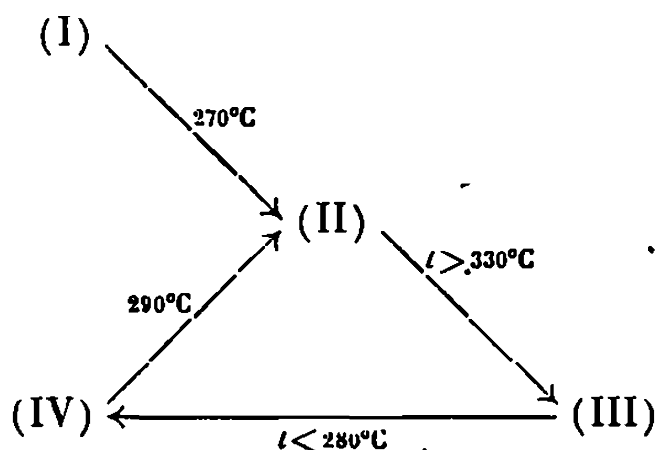
$Na_2Zn(SO_4)_2$ (II) : 8,49 (70); 6,18 (90); 5,18 (5); 4,43 (50); 3,92 (100); 3,83 (40); 3,75 (90); 3,36 (30); 3,15 (50); 2,90 (90); 2,86 (50); 2,84 (50); 2,79 (15); 2,76 (50); 2,67 (10); 2,59 (50); 2,575 (90); ....

$Na_2Zn(SO_4)_2$ (III) : 8,49 (45); 8,30 (50); 6,07 (100); 5,15 (5); 4,45 (45); 4,41 (40); 4,35 (50); 3,89 (70); 3,84 (80); 3,76 (100); 3,38 (20); 3,33 (15); 3,13 (70); 2,90 (80); 2,86 (70); 2,83 (75); 2,76 (75); 2,73 (40); 2,68 (25); 2,64 (30); 2,59 (60); 2,55 (60); 2,533 (70); 2,466 (20); 2,421 (25); 2,390 (20); ....

$Na_2Zn(SO_4)_2$ (IV) : 6,06 (90); 4,43 (20); 4,30 (20); 3,83 (100); 3,76 (100); 3,34 (30); 3,11 (35); 2,89 (35); 2,85 (45); 2,82 (20); 2,76 (40); 2,74 (20); 2,65 (25); 2,59 (30); 2,51 (40); 2,39 (5); 2,348 (5); 2,296 (2); 2,262 (10); ....

La forme (I) s'obtient en chauffant le tétrahydrate jusqu'à poids constant. Au-dessous de 170°C, sa cristallinité est mauvaise, elle s'améliore par recuit au-dessus de 230°C. La forme (I) se maintient jusque vers 270°C. Une nouvelle forme, (II), existe entre 270 et 330°C. Pour une température supérieure, une autre variété, (III), est stable jusqu'à la fusion (458°C) de l'espèce $Na_2Zn(SO_4)_2$. Par refroidissement à 20°C, la forme (II) se maintient, que cette opération soit lente (par paliers successifs s'échelonnant sur 3 jours) ou rapide. Par contre, au refroidissement, la forme (III) se transforme en une nouvelle forme, (IV), dès 280°C et aux températures inférieures. Cette dernière, soumise à un nouveau cycle de chauffe, passe par la forme (II) à 290°C, laquelle redonne la forme (III) à 330°C. Les

transformations possibles, toutes irréversibles, se schématisent comme suit :



Aucune de ces transformations n'est signalée par Evseeva ([4]) dans l'étude du système binaire Na_2SO_4-$ZnSO_4$.

4° Alors que le sel double $Na_2Zn(SO_4)_4.4H_2O$ est isotype des tétrahydrates correspondants dans lesquels M^{II} est Fe^{2+}, Co^{2+} ou Ni^{2+}, le comportement thermique et l'évolution structurale des produits de décomposition sont nettement différents dans le cas du zinc. En particulier, $Na_2Zn(SO_4)_2$ est le seul de ces sulfates doubles anhydres à présenter plus de deux variétés allotropiques, et à avoir une température de fusion (458°C) nettement inférieure à sa température de décomposition à l'air (596°C).

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) Schevchuk et Lepeshkov, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 1888-1895.
([2]) Giglio, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 789.
([3]) L. Cot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1955.
([4]) Evseeva, *Izv. Sektora Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 22, 1953, p. 162.

*(Faculté des Sciences,
Laboratoire Chimie minérale C,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application des propriétés catalytiques des résines échangeuses d'ions à quelques réactions des bases azotées aromatiques.* Note (*) de MM. **Auguste Gauvreau** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés catalytiques des résines cationiques et anioniques ont été appliquées à divers types de réactions sur les amines aromatiques et les aminoalcools N-arylés : déshydratation, alcoylation, cyanoéthylation et addition d'acrylate d'éthyle.

L'utilisation en Chimie organique des résines échangeuses d'ions, cationiques ou anioniques, comme produits de remplacement des réactifs classiques acides ou basiques conduisant à de bons résultats, nous nous sommes proposés d'étudier leur comportement dans les réactions d'échange et de catalyse des dérivés azotés. Le travail que nous exposons ici est relatif aux réactions catalytiques de substances dont la faible basicité justifie l'emploi de catalyseurs dans beaucoup de leurs réactions.

Les résines employées sont les suivantes :

— « Amberlyst-15 » : catalyseur acide, résine macroporeuse de propriétés catalytiques supérieures à l'amberlite « IR-120 » utilisée généralement.

— « Dowex-11 » : catalyseur basique.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la stabilité des résines acides en présence de différentes amines : l' « Amberlyst-15 » reste nettement acide après chauffage prolongé à reflux des amines aromatiques.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé l'action de l'« Amberlyst-15 » à celle des différents catalyseurs de déshydratation, homogènes et hétérogènes que l'un de nous [(1), (2)] avait expérimenté sur des aminoalcools aromatiques. Les produits de cette réaction étant différents suivant la nature du catalyseur, nous avons pu classer la résine acide parmi les *catalyseurs homogènes*. En effet, la déshydratation du N-phénylamino-2 éthanol et celle du N-méthyl N-phénylamino-2 éthanol conduisent à des résultats comparables à ceux obtenus en présence d'acide sulfurique.

Le N-phénylamino-2 éthanol donne la N, N'-diphénylpipérazine avec un rendement de 79 %, voisin de celui atteint avec l'acide sulfurique (82 %) et nettement différent de l'alumine [30 % (2)].

Les résultats obtenus avec le N-méthyl N-phénylamino-2 éthanol sont portés dans le tableau I.

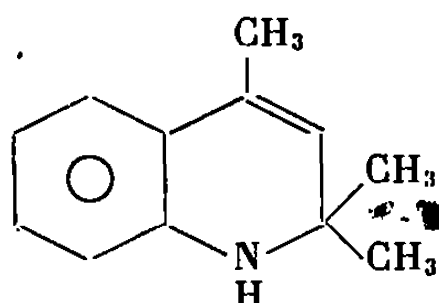
L'examen de ce tableau et la quantité de N, N'-diphénylpipérazine obtenue avec le N-phénylamino-2 éthanol, montrent que la résine « Amberlyst-15 » est tout indiquée pour ce type de réaction en série aromatique. Sa facilité de séparation (filtration) et la propriété qu'elle possède de conserver son activité catalytique malgré la température élevée (240°C) de la déshydratation, augmentent encore son intérêt.

TABLEAU I.

Catalyseurs.	Rdt (%). ([a]).	([b]).	([c]).	([d]).	Réf.
Al_2O_3	9	68	Traces	o	(1)
H_2SO_4	18,4	16	9	Traces	(2)
CH_3—⟨◯⟩—SO_3H	8	6,5	22,5	42	(2)
« Amberlyst-15 »	22,5	19	10	Traces	–

([a]) $(\Phi—N(CH_3)—CH_2)_2$ ([b]) $(\Phi—N(CH_3)CH_2CH_2)_2O$ ([c]) Φ—N⟨ ⟩N—Φ ([d]) Φ—N⟨ ⟩O

Réactions de N-substitution des amines aromatiques primaires ou secondaires. — Les essais de N-alcoylation directe des amines aromatiques (aniline, N-méthylaniline, xylidine-2.4) par les alcools ou les alcènes n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Nous devons signaler cependant une réaction parallèle, la condensation de l'acétone sur l'aniline qui nous a permis d'obtenir la triméthyl-2.2.4 dihydro-1.2 quinoléine :



et non la diméthyl-2.4 quinoléine attendue. Le mécanisme de cette réaction faisant intervenir un alcène activé, l'oxyde de mésityle, il était intéressant d'étudier les réactions de substances analogues.

La *cyanoéthylation* des amines aromatiques n'ayant lieu qu'en présence de catalyseurs (3), on peut constater, d'après les résultats rassemblés dans le tableau II, que l' « Amberlyst-15 » joue parfaitement ce rôle dans le cas des amines primaires :

TABLEAU II.

Catalyseurs.	Aniline. Rdt (%).	Aniline. Réf.	*o*-toluidine. Rdt (%).	*m*-toluidine. Rdt (%).	*p*-toluidine. Rdt (%).	*p*-toluidine. Réf.	N-métyl-aniline. Rdt (%).	N-métyl-aniline. Réf.
Acide acétique	32	(4)	–	–	56	(5)	84	(5)
Amberlyst-15	60	–	37	47	50	–	18	–

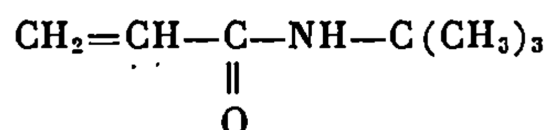
Un point très important à souligner est la spécificité de ce catalyseur qui favorise seulement la *monocyanoéthylation*. Le dérivé dicyanoéthylé de l'aniline n'a jamais été obtenu alors que Braunholtz (4) a pu l'isoler en

utilisant l'acide acétique. L'empêchement stérique de l'amine monosubstituée ne permet pas d'expliquer totalement ce phénomène car :

— l'acrylonitrile s'additionne sur la N-méthylaniline avec, cependant, un rendement beaucoup plus faible;

— l'acrylate d'éthyle donne, dans les mêmes conditions, le mono et le diester avec des rendements respectifs de 63 et 7 %.

CYANOÉTHYLATION DU N-PHÉNYLAMINO-2 ÉTHANOL. — Cet aminoalcool présentant deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être substitués, l'acrylonitrile peut, *a priori*, donner un produit de N ou de O-cyanoéthylation. De plus, l'acrylonitrile en milieu acide conduit, avec les alcools, à la réaction de Ritter. Aucun exemple de catalyse par les résines de cette dernière réaction n'ayant été signalé dans la littérature, nous avons condensé l'alcool tertiobutylique sur l'acrylonitrile en présence d'« Amberlyst-15 ». Le N-tertiobutylacrylamide :



produit de la réaction de Ritter a été obtenu exclusivement montrant que cette troisième hypothèse réactionnelle ne devait pas être négligée.

En fait, en présence d' « Amberlyst-15 », et malgré un chauffage prolongé (3 jours à 100°C), il n'a pas été possible de caractériser aucun des trois produits attendus.

Par contre, l'utilisation d'une résine basique (« Dowex-11 ») permet la O-cyanoéthylation sélective de l'aminoalcool, en 30 mn, à 100°C, avec un rendement de 70 % en (N-phénylamino-2 éthoxy)-3 propionitrile ($É_2$ 176°; n_D^{25} 1,5419).

Analyse : $C_{11}H_{14}N_2O$, calculé %, C 69,44; H 7,41; N 14,72; O 8,40; trouvé %, C 69,23; H 7,58; N 14,87; O 8,65.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) A. LATTES, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1960.

(2) A. VERDIER et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1043.

(3) J. CYMERMAN-GRAIG, M. MOYLE, A. NICHOLSON et R. WERNER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3628.

(4) J. J. BRAUNHOLTS et F. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3046.

(5) S. A. HEININGER, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 1213.

(Département de Chimie,
Institut National des Sciences appliquées
et Laboratoire de Pétroléochimie,
Nouvelle Faculté des Sciences,
avenue de Rangueil, Toulouse, 4, Haute-Garonne.)

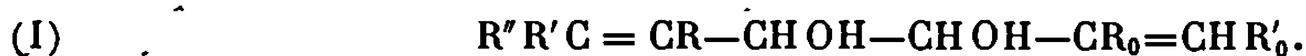
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition pinacolique des glycols α, α'-diéthyléniques.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann** et **Habibollah Danechpejouh** [1], présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La transposition du type pinacolique des glycols α, α'-diéthyléniques conduisant à des diénones (ou diénals) est interprétée par un mécanisme concerté du type SN'_2 ; l'octadiène-4.6 one-2 est décrite.

La transposition pinacolique a suscité encore ces dernières années de nombreux travaux [2]. Le premier stade, la formation présumée d'ion carbonium par le caractère donneur de radicaux substituants [capacité affinitaire de Tiffeneau [3]] semble généralement admise. Le mécanisme de la transposition, formation d'un ion ponté ou migration sans ion ponté, paraît toujours aussi discuté.

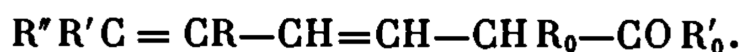
En poursuivant l'étude commencée par Tiffeneau [3] sur la transposition du dipropénylglycol, avec les moyens actuels de séparation (chromatographie en phase vapeur, CPV), nous avons pu montrer qu'il se forme, en réalité, plusieurs composés dans des proportions variées suivant l'agent déshydratant en particulier.

Dans une première publication, l'un de nous [4] a cité l'obtention de produits anormaux lors de la déshydratation de glycols α, α'-diéthyléniques dissymétriques du type :



(I) $$R''R'C=CR—CHOH—CHOH—CR_0=CHR'_0.$$

Les composés obtenus lors de la déshydratation par l'acide sulfurique à 10 % ou par d'autres acides (perchlorique en particulier) étaient les aldéhydes biéthyléniques normalement attendus par transposition pinacolique et des cétones du type :



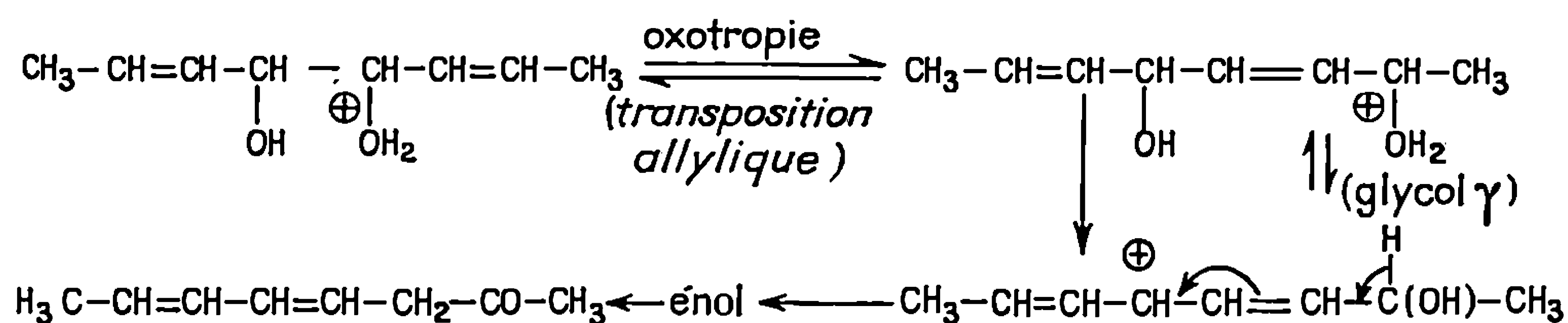
$$R''R'C=CR—CH=CH—CHR_0—COR'_0.$$

Dans le cas du dipropényl-glycol, une étude plus détaillée a montré que la proportion de diénone formée (35 %) variait peu, sauf pour l'acide perchlorique, de concentration supérieure à 40 % qui conduit à beaucoup de polymères.

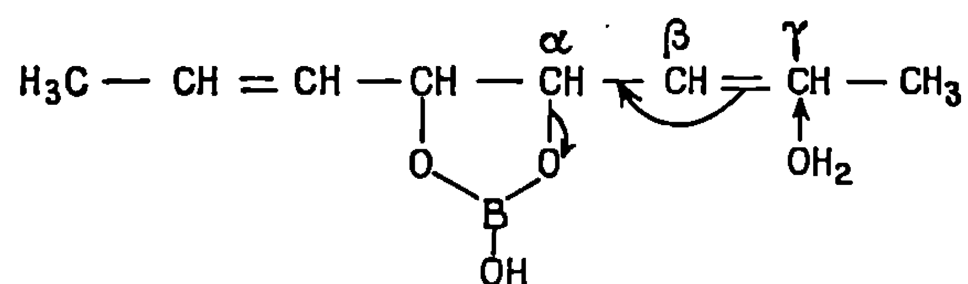
La formation de cette diénone montre qu'on doit se trouver en présence d'une transposition oxotropique (allylique) du type de celles étudiées, d'une part par Braude et coll. [5], d'autre part par Green et Hickinbotton [6]; ils ont montré, avec les alcools α-éthyléniques, qu'un substituant alcoyle en position indiquée par R dans la formule (I), supprime cette transposition alors que les substituants en positions R' et R'' la favorisent; ces effets structuraux sont inverses pour une prototropie; or le propényl-isopropényl-

glycol donne la méthyl-2 heptadiène-2.4-one-6; la transposition oxotropique dans l'autre sens conduirait à un méthyl-2 heptanediénal; il n'a pas été observé ([4]).

Donc dans le cas présent, on peut schématiser la transposition des glycols α, α'-diéthyléniques de la manière suivante :



Cependant, pour améliorer encore le rendement, un peu plus élevé avec l'acide borique en ce produit anormal, et préciser le mécanisme de réaction, nous avons préparé l'ester borique du dipropényl-glycol; celui-ci serait du type suivant et l'attaque pourrait être schématisée selon :



En effet, cet ester dans l'eau additionnée de 15 % d'acide borique a donné près de 65 % de la cétone de transposition. On peut donc proposer l'intervention de cet ester donnant peut-être par empêchement stérique ou par un mécanisme concerté (type SN'_2) une attaque en γ plus facile que le glycol même.

Ceci confirme l'intervention possible d'esters dans ces transpositions [*voir* Collins ([2]), acide formique et sulfurique] et explique mieux la transposition pinacolique et la formation de cétones transposées ([7]) par les acides forts (acide perchlorique).

La cétone obtenue à partir du dipropénylglycol, soit l'octadiène-4.6 one-2, $C_8H_{12}O$ (C % 76,55; H % 9,69 pour 77,37 et 9,74), présente les constantes : F — 21,5°C; $É_{10}$ 68,5°C; n_D^{20} 1,487; d_{20}^{20} 0,9820; ce qui donne une R. M. 35,3, alors que la R. M. calculée est de 38,3; cette dépression peut s'expliquer; car des dépressions de près de 1 cm^3 ont été trouvées pour des cétones γ-éthyléniques ([8]); semi-carbazone : F 167,5°C; spectre R. M. N. (tétraméthylsilane, référence interne) sur 60 Mc : $1,75.10^{-6}$ (J = 6 Hz, doublet CH_3); $2,06.70^{-6}$ (pic de l'acétyle); $3,08.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz, doublet du groupe CH_2); de 5,3 à $6,2.10^{-6}$ (multiplet du groupe —HC=CH—CH=CH—); l'intégration des pics correspond bien au nombre de protons indiqué.

La dinitro-2.4 phénylhydrazone se fait bien, c'est un solide, cristallisé, couleur jaune (citron); mais elle est instable; en quelques heures, elle se décompose en un produit rouge brun, visqueux.

L'addition de quatre atomes de brome dosé confirme la présence de deux doubles liaisons dans la cétone, qui, d'autre part, donne la réaction quantitative de l'iodoforme. Absorption dans l'ultraviolet, λ_{max} 231 mμ (ε 20 000); λ_{max} 262 mμ (ε 3 380).

Les détails expérimentaux seront donnés dans une autre revue.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) Avec la collaboration technique de MM. M. Dedieu et Y. Picquenard.

(2) Cl. J. Collins, *Quart. Rev.*, 14, 1960, p. 370 (nombreuses références). — Cl. J. Collins, B. M. Benjamin et M. H. Lietzke, *Ann. Chem.*, 687, 1965, p. 150. — G. Gros, L. Giral, G. Cauguil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 203 et 1350.

(3) M. Tiffeneau et Y. Deux, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 105.

(4) H. Danechpejouh, *Thèse*, Paris, 1966.

(5) E. A. Braude, *Quart. Rev.*, 1, 1950, p. 407.

(6) M, B. Green et W. J. Hickinbotton, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3262 et 3270.

(7) T. E. Zalesskaza et T. B. Remizova, *Zhur. Obskch. Khim.*, 34, 1964, p. 1395 (trad. p. 1398); 35, 1965, p. 31 (trad. p. 29); 34, 1964, p. 3115 (trad. p. 3215).

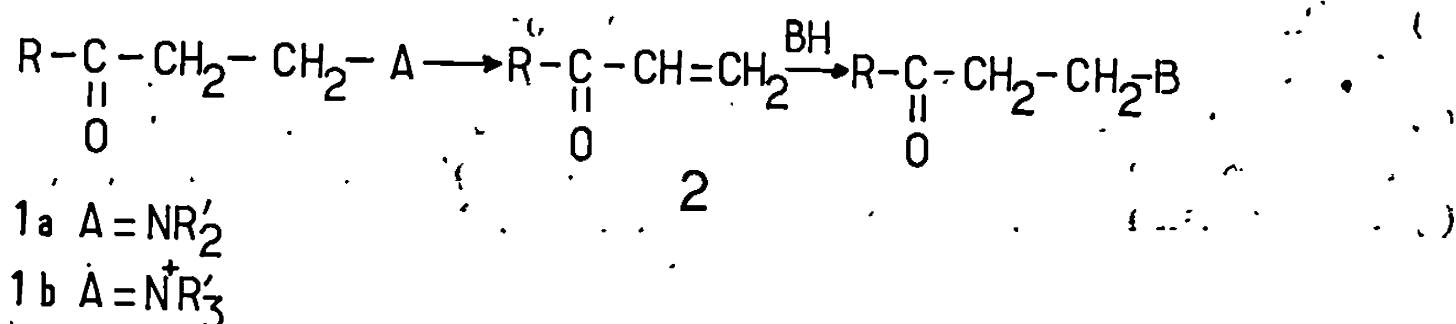
(8) I. F. Belskii et Z. K. Volnova, *Izv. Akad. Nauk*, Sér. khim., (6), 1967, p. 1384.

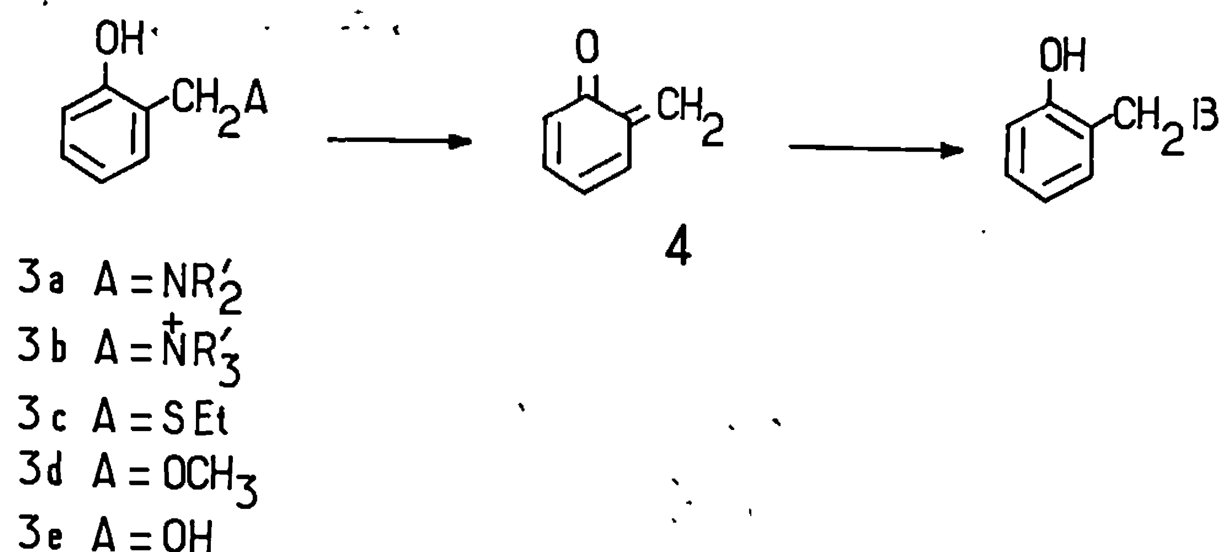
(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie organique structurale,
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

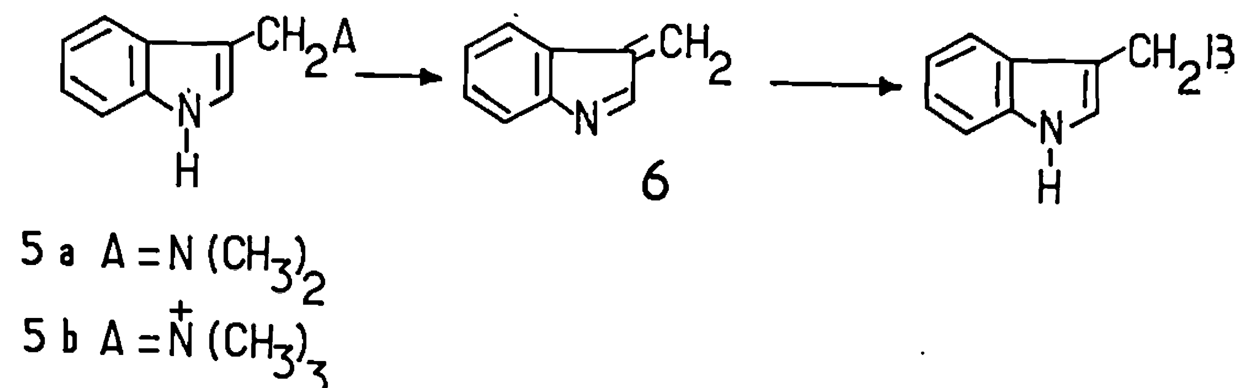
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations thermiques de la gramine avec les polyphénols, l'imidazole et ses dérivés.* Note (*) de MM. **Guy Decodts** et **Michel Wakselman**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Dans le xylène à l'ébullition, la gramine substitue l'orcinol et le résorcinol en position 4, la méthyl-2 naphtohydroquinone-1.4 en position 3. Dans les mêmes conditions, on observe une N-alcoylation de l'imidazole, du méthyl-2 imidazole et du benzimidazole.

De nombreuses réactions de la gramine 5 *a* et de ses produits de quaternisation 5 *b* s'apparentent à celles des bases de Mannich cétoniques 1 *a*, 1 *b* ou phénoliques 3 *a*, 3 *b*. Ainsi les réactions avec les amines, le malonate d'éthyle, le cyanure de sodium, s'interprètent par une addition du type Michael sur des cétones α, β-éthyléniques 2, méthylène-quinones 4 et



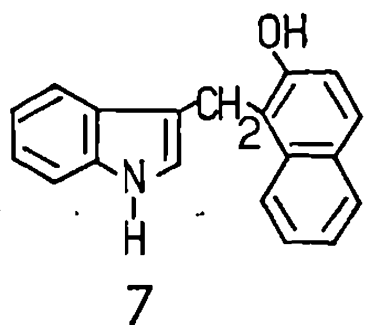




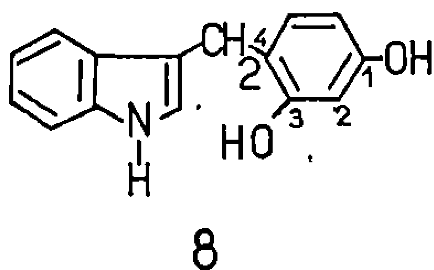
imines α, β-éthyléniques 6, obtenues par désamination des bases libres ou de leurs sels [(1), (2), (3)]. Les thiométhylphénols 3 *c* (4), méthoxyméthylphénols 3 *d*, et hydroxyméthylphénols 3 *e* [(5), (6)] ont une réactivité analogue à celle des bases de Mannich phénoliques. Ainsi les métadiphénols subissent une alcoylation thermique par les hydroxyméthyl- et aminométhyl-phénols (7).

Depuis la mise au point de Brewster et Eliel [3] sur les réactions des bases de Mannich avec les amines, les nitroalcanes, les β-cétoesters, le malonate d'éthyle, le cyanure de sodium, etc., les principales études concernant la gramine ont porté sur ses propriétés de réactif N-alcoylant [réactions avec les amines [8], la phénylhydroxylamine [9], la phénylhydrazine [10] et le phtalimide [11]] et C-alcoylant [réactions avec le β-naphtol [14], l'indole [12] et les énamines [13]].

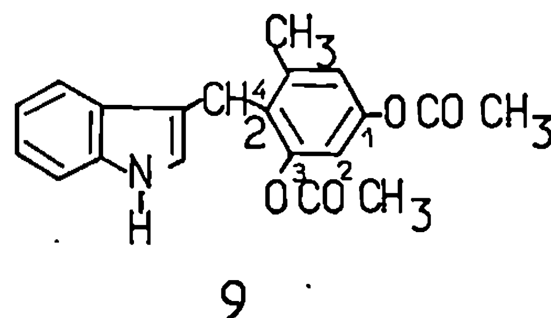
Nous avons effectué des condensations purement thermiques sans catalyse basique de la gramine avec des polyphénols (résorcinol, orcinol, méthyl-2 naphtohydroquinone-1.4) [15] et avec des composés à noyau imidazole (imidazole, méthyl-2 imidazole, benzimidazole). Dans le premier cas il y a C-alcoylation, dans le deuxième cas N-alcoylation, cette dernière réaction s'apparentant à un échange d'amine analogue à celui observé récemment pour les réactions de l'imidazole avec les bases de Mannich cétoniques [14]. Les condensations ont été effectuées sous azote dans le xylène à l'ébullition pendant 1 à 3 h en employant une quantité double de composé à alcoyler par rapport à la gramine; les produits ont été isolés par chromatographie sur colonne de Florisil.



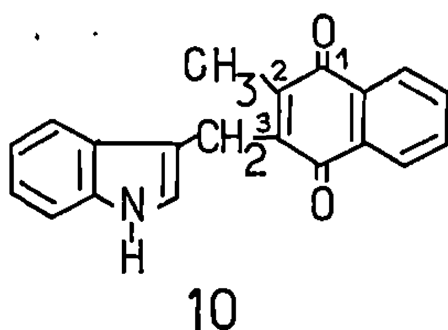
7



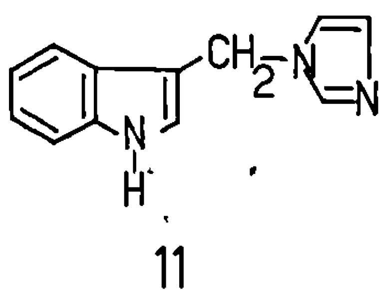
8



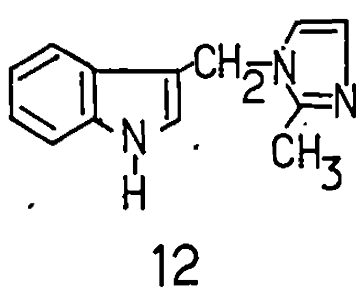
9



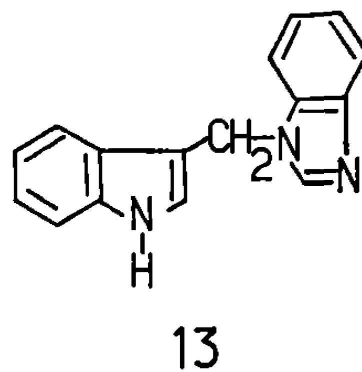
10



11



12



13

1. *Naphtol-2.* — Par réaction purement thermique nous avons obtenu le scatolyl-1 naphtol-2, 7 (F 154°C) avec un rendement de 65 %. Par catalyse basique Poppelsdorf [4] avait isolé un produit fondant à 151-152°C avec un rendement de 45 %. Nous avions déjà préparé le même produit par alcoylation de l'indole au moyen du morpholinométhyl-1 naphtol-2 [6].

2. *Résorcinol.* — Nous avons isolé le scatolyl-4 résorcinol 8 (F 170°C) avec un rendement de 40 %. Le site d'alcoylation a été déterminé par R. M. N. En effet, les signaux méthyles du composé diacétylé n'ont

pas le même déplacement chimique (δ_{CDCl_3} = 2,15 et 2,25.10^{-6}) ce qui est compatible avec une structure dissymétrique.

3. *Orcinol.* — De la même façon nous avons obtenu avec un rendement de 35 % un produit oxydable que nous avons immédiatement acétylé par l'anhydride acétique dans la pyridine. Le diacétate 9 (F 114°C) présente également deux signaux méthyles à 2,25.10^{-6} et à 3,30.10^{-6}.

4. *Méthyl-2 naphtohydroquinone-1.4.* — Le produit d'alcoylation a été immédiatement oxydé par l'oxyde d'argent en méthyl-2 scatolyl-3 naphtoquinone-1.4, 10 (F 215°C) avec un rendement de 60 %.

5. *Imidazole, méthyl-2 imidazole, benzimidazole.* — Nous avons obtenu des produits de N-alcoylation :

le N-scatolyl imidazole 11 (F 180°C; Rdt 65 %),

le N-scatolyl méthyl-2 imidazole 12 (F 170°C; Rdt 65 %),

et le N-scatolyl benzimidazole 13 (F 215°C; Rdt 70 %).

Les analyses élémentaires et spectrales sont en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) H. R. SNYDER et E. L. ELIEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1703.

(2) H. R. SNYDER et J. H. BREWSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4230.

(3) J. H. BREWSTER et E. L. ELIEL, *Org. React.*, 7, 1953, p. 99.

(4) F. POPPELSDORF et S. J. HOLT, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4094.

(5) A. MERIJAN et P. D. GARDNER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3965.

(6) M. WAKSELMAN, G. DECODTS et M. VILKAS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 135.

(7) G. DECODTS et M. WAKSELMAN (à paraître).

(8) J. THESING et H. MAYER, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1084.

(9) J. THESING, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 507.

(10) J. THESING et C. H. WILLERSINN, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1195.

(11) R. O. ATKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1329.

(12) J. THESING, S. KLUSSENDORF, P. BALLACH et H. MAYER, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1295.

(13) M. STRANDTMANN, M. P. COHEN et J. SHAVEL, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3240.

(14) F. ANDREANI, R. ANDRISANO, C. DELLA CASA et M. TRAMONTINI, *Tetrahedron Letters*, 9, 1968, p. 1059.

(15) La gramine substitue également le méta-aminophénol.

(*Laboratoire de Chimie organique biologique*, Bâtiment 420.
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation basique d'heptènes.* Note (*) de MM. **Charles Prévost** et **William Smadja**, présentée par M. Henri Normant.

Sous l'action conjuguée de la température et du tertiobutylate de potassium (t-C_4H_9OK), les heptènes-1 et -2 s'interconvertissent pour conduire à un mélange où l'isomère *cis* prédominant peut atteindre 64 %. Les heptènes-3 ne s'isomérisent que très lentement; pourtant, lorsque les conditions sont énergiques, il se forme tous les heptènes théoriquement attendus. Un équilibre thermodynamique est obtenu lorsque le solvant est l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Des séquences de stabilité relative et d'acidité cinétique des différents heptènes sont établies.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons montré qu'un atome d'hydrogène porté par un carbone saturé situé en α du système insaturé de l'heptyne-1 était plus acide que son correspondant de l'heptène-1. L'acidité d'un hydrocarbure étant définie comme son aptitude à perdre un proton sous l'action des bases ([2]).

L'isomérisation des alcènes par les bases énergiques a déjà fait l'objet d'importants travaux [([3]) à ([6])]. Le plus remarquable ne concerne que la transformation alcène-1 ⇌ alcène-2. Pourtant, en 1961, Schriesheim et coll. ([4a]) notent la présence de 14,1 % d'hexène-3 lors de l'isomérisation basique d'un mélange (1 : 1) d'hexène-1 et de pentène-1. Nous intéressant à l'étude de l'isomérisation des alcadiènes éloignés, nous avons repris ces prototropies dans la série des heptènes en vue d'établir de façon univoque le dépassement du stade alcène-2, la réversibilité du phénomène global, ainsi que l'obtention d'un équilibre.

Isomérisation : (*a*) t-C_4H_9OK, t-C_4H_9OH, 1,14 N à 142°C. — Ces conditions permettent un contrôle cinétique de la transformation hep-

Tableau I.

Contrôle cinétique (t-C_4H_9OK, t-C_4H_9OH, 1,14 N à 142°C).

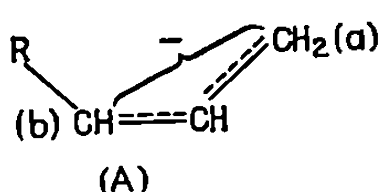
Essais.	Chauffage (h).	(I) (%).	(II *trans*) (%).	(II *cis*) (%).
(*a*) *Isomérisation heptène-1.*				
1″	44,30	32,5	15,3	52,2
2″	72	21,2	17,7	61
3″	118	14,4	22	63,6
4″	436	15	38,3	46,7
(*b*) *Isomérisation heptènes-2.*				
0	0	–	3,7	96,3
7″	44,30	12,8	5,2	82
8″	288	16,8	21,2	62
0′	0	–	19	81
10″	436	19,5	41,5	39

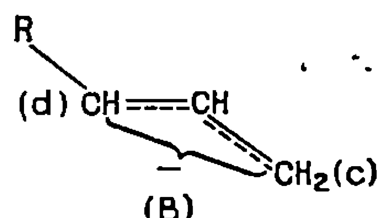
tène-1 (I) → heptène-2 (II). Le mélange d'hydrocarbures est constitué par les trois heptènes : -1, -2 *trans*, -2 *cis*, ce dernier prédomine et peut atteindre dans le cas le plus favorable 64 % du mélange.

Le tableau I *a* illustre les résultats obtenus à partir de l'heptène-1. Il montre que l'heptène-2 *cis* (II *cis*) est le produit cinétique, l'heptène-2 *trans* (II *trans*), thermodynamiquement plus stable, se forme assez lentement, mais sa proportion croît régulièrement. Quant à l'heptène-1, produit de départ, il semble évoluer vers une teneur de 15 % qui reste inchangée entre 118 et 436 h de chauffage. Durant cet intervalle de temps tout se passe comme si la transformation se bornait à celle de l'heptène-2 *cis* en heptène-2 *trans* (85 % de transformation). Ceci ne peut se concevoir que si l'on admet comme intermédiaire une entité carbanionique mésomère commune aux heptènes-1 et -2, ce carbanion



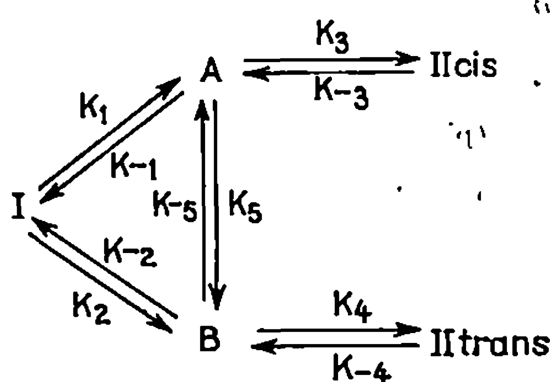
peut exister sous deux formes A (*cis*) et B (*trans*) qui réagissent à des vitesses comparables; mais étant donné le fort pourcentage de l'isomère *cis*





on peut admettre que la forme A prédomine, la récupération du proton se faisant par le carbone *a* ou *c* plutôt que par *b* ou *d* vu la plus grande stabilité des carbanions primaires ([4]). Constatant que la stéréospécificité *cis* est indépendante de la nature du solvant et de celle de la base, Schriesheim et coll. ([4d]) introduisent la notion de stabilité thermodynamique de carbanions allyliques *cis* et *trans* avec *cis* plus stable que *trans*.

La représentation du premier stade de l'isomérisation est alors :



avec $k\text{-}5 < k\,5$ (isomérisation de l'anion *cis*) et $k\text{-}4 < k\text{-}3$ [(II *trans*) thermodynamiquement plus stable que (II *cis*)].

La transformation heptène-1 ⇌ heptène-2 est réversible puisque les heptènes-2 *cis* et *trans* s'interconvertissent, donnant en partie l'heptène-1 (tableau I *b*).

DÉPASSEMENT ([6]). — Le stade alcène-2 constitue un seuil énergétique difficile à franchir dans ces conditions, puisqu'après 436 h de contact on ne voit pas apparaître les heptènes-3 (III). Pourtant, des essais effectués à partir d'un mélange *cis-trans* d'heptène-3 montrent que l'isomérisation est réalisable, bien que très lente [17 % de transformation, au bout de 436 h de chauffage, au détriment de l'isomère *cis* et en faveur des heptènes-2 (tableau II *a*)]. Pour voir se réaliser le dépassement du stade alcène-2 dans des temps acceptables tout en conservant le même agent isomérisant, il faut augmenter la température (205°C environ). En effet, les heptènes-1, -2 (*cis* + *trans*) et -3 (*cis* + *trans*) évoluent différemment et conduisent à des mélanges contenant tous les heptènes théoriquement attendus (tableau II *b*). Ces résultats indiquent la réversibilité du phénomène global.

TABLEAU II.

Dépassement du stade heptène-2 (t-C_4H_9OK, t-C_4H_9OH 1,14 N).

(*a*) *Isomérisation d'heptène-3* (34 % de *trans* + 66 % de *cis*).

Essais.	(I) et/ou (III *trans*).	(III *cis*).	(II *trans*).	(II *cis*).
436 h à 142°C	36,4 (*)	46,1	11,8	5,7
32 h à 200 ± 10°C	37,5	40,7	15,1	6,7

(*b*) *Isomérisation d'heptène-1, -2, -3.* (Réversibilité.)

RH de départ.	(I) et/ou (III *trans*).	(III *cis*).	(II *trans*).	(II *cis*).
I	27,6 (*)	7,7	43,9	20,8
II (**)	26,6	7,3	44,5	21,6
III (**)	40,1	28,9	21,4	9,6

(*) Pourcentage évalué par rapport à la surface des pics représentatifs des produits dans les chromatogrammes.

(**) Mélange de stéréoisomères.

Chauffage : 48 h à 205 ± 10°C.

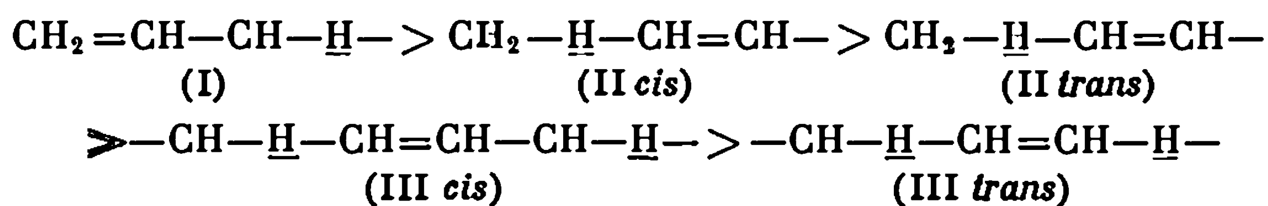
ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE : (*b*) t-C_4H_9OK, HMPT, 1 N à 103°C. — Ce mélange plus efficace permet une évolution plus rapide de la transformation en conservant les observations faites dans le contrôle cinétique précédent (le maximum de l'heptène-2 *cis* est atteint en 2 h au lieu de 100). Le stade heptène-2 est dépassé dès 15 h et, entre 50 et 119 h de chauffage, le mélange constitué par tous les heptènes ne semble pas évoluer. Sa composition ne change pas, que l'on parte de l'un quelconque des heptènes.

Notons qu'on récupère l'heptène-1 inchangé par un traitement identique mais en l'absence de tertiobutylate de potassium.

La transformation étudiée est réversible et conduit à un équilibre des différents isomères possibles, en l'occurrence, les heptènes. Une séquence de stabilité relative des heptènes est ainsi établie :

(I)	< (III *cis*)	< (II *cis*)	⩽ (III *trans*)	< (II *trans*)
3 %	10,2 %	13,8 %	35,7 %	37,3 %

L'acidité cinétique relative des heptènes est représentée par la séquence suivante :



(*) Séance du 11 mars 1968.

([1]) W. Smadja, *Ann. Chim.*, 10, n° 13, 1965, p. 126-128.

([2]) A. I. Shatenshtein, *Isotopic exchange and the replacement of hydrogen in organic compounds*, Consultants Bureau, New York, 1962, p. 116.

([3]) K. Mackenzie, *Alkene rearrangements. The Chemistry of Alkenes*, Edited by S. Pataï, Interscience Publishers, 1964, p. 419-423.

([4]) A. Schriesheim et coll., *J. Amer. Chem. Soc.* : (*a*) 83, 1961, p. 3731; (*b*) 84, 1962, p. 3160 et 3164; (*c*) 85, 1963, p. 2111 et 2115; (*d*) 87, 1965, p. 3244. — *Tetrahedron Letters*, 10, 1962, p. 405.

([5]) D. J. Cram et R. T. Uyéda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4358.

([6]) F. Asinger, B. Fell et G. Collin, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 716.

(Équipe associée au C. N. R. S., Laboratoire de Chimie organique I, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acétals β-halogénés sur le magnésium : synthèse d'alcoxycyclopropanes.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas** et **Jean-Pierre Galy**, présentée par M. Henri Normant.

Les acétals β-halogénés de formule Cl—CH_2—CH_2—CH—$(OR)_2$ réagissent « anormalement » sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne et conduisent, avec de bons rendements, aux éthers du cyclopropanol de formule ▷OR. Des essais à partir d'acétals variés où le radical alcoyle R avait pour valeur : —CH_3, —C_2H_5, —C_3H_7, —C_4H_9, —CH_2—CH—$(CH_3)_2$, C_6H_{11}, —CH_2—CH_2— ont montré que cette réaction était générale et pouvait constituer une nouvelle préparation des éthers du cyclopropanol, composés d'un accès jusqu'alors difficile.

Les synthèses des éthers du cyclopropanol sont relativement peu nombreuses. En effet, on ne peut utiliser les méthodes classiques de création de la liaison éther $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ par action d'un dérivé halogéné sur l'alcoolate correspondant. Dans ces conditions expérimentales, le cyclopropanol se réarrange très facilement ([1]). On a cependant décrit un certain

TABLEAU I.

Cl—$C\underline{H}_2$—$C\underline{H}_2$—$C\underline{H}$—$(OR)_2$
(a, b, c)

R.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	Rdt (%).	Infrarouge (cm⁻¹) $-\overset{|}{C}-O-\overset{|}{C}-$	R. M. N. δ (10⁻⁶) : Ha : 3,5-3,6. Hb : 1,95-2,1. Hc : 4,55-4,95.	
—CH_3 (1)	45/9	1,4170/20	49	1155	—O—$C\underline{H}_3$	3,25
				1125	–	–
				1060	–	–
—CH_2—CH_3 (2)	66/15	1,4210/20	43	1165	—O—$C\underline{H}_2$—	3,5
				1120	–	–
				1050	—$C\underline{H}_3$	1,2
—CH_2—CH_2—CH_3 (3)	87/20	1,4270/20	41	1170	—O—$C\underline{H}_2$—	3,5
				1120	—$C\underline{H}_2$—	1,5
				1050	—$C\underline{H}_3$	0,9
—CH_2—$(CH_2)_2$—CH_3 (4)	123/10	1,4316/21	34	1175	—O—$C\underline{H}_2$—	3,5
				1120	—$(C\underline{H}_2)_2$—	1,45
				1050	—$C\underline{H}_3$	0,95
—CH_2—$CH(CH_3)_2$ (5)	105/9	1,4280/21	48	1165	—O—$C\underline{H}_2$—	3,5
				1120	—$C\underline{H}$<	1,95
				1050	—$C\underline{H}_3$	0,95
—CH_2—$(CH_2)_3$—CH_3 (6)	110/1,5	1,4375/19	35	1165	—O—$C\underline{H}_2$—	3,5
				1120	—$(C\underline{H}_2)_3$—	1,4
				1050	—$C\underline{H}_3$	0,95
$\overset{|}{C}H_2$—$\overset{|}{C}H_2$ (7)	64/14	1,4480/20	51	1160, 1135, 1040	O—$C\underline{H}_2$ / O—$C\underline{H}_2$	3,9

TABLEAU II.

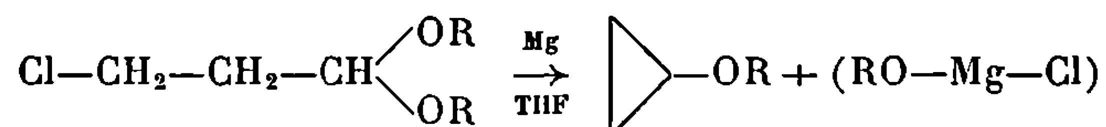
R (cyclopropyl: $C\underline{H}_2$ (a), $C\underline{H}_2$ (a), $C\underline{H}$ (b)—OR)	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).	Infrarouge (cm⁻¹).		R. M. N. δ (10^{-6}) H*a* : 0,4. H*b* : 3,1-3,3.	
—CH_3 (1)	45/760	1,3893/0	68	ν_{CH} cycle	3 045	$-O-C\underline{H}_3$	3,25
					1 010	–	–
				ν_{COC}	1 150	–	–
					1 095	–	–
					1 065	–	–
—C_2H_5 (2)	68/760	–	69	ν_{CH} cycle	3 020	$-O-C\underline{H}_2-$	3,4
					1 000	–	–
				ν_{COC}	1 170	$-C\underline{H}_3$	1,15
					1 100	–	–
					1 055	–	–
—CH_2—CH_2—CH_3 (3)	92/760	1,3980/22	73	ν_{CH} cycle	3 050	$-O-C\underline{H}_2-$	3,3
					1 010	–	–
				ν_{COC}	1 175	$-C\underline{H}_2-$	1,45
					1 100	–	–
					1 060	$-C\underline{H}_3$	0,9
—CH_2—$(CH_2)_2$—CH_3 (4)	23/9	1,4067/20	78	ν_{CH} cycle	3 020	$-O-C\underline{H}_2-$	3,4
					1 020	–	–
				ν_{COC}	1 165	$-(C\underline{H}_2)_2-$	1,4
					1 110	–	–
					1 060	$-C\underline{H}_3$	0,9
—CH_2—$CH(CH_3)_2$ (5)	112/700	1,4034/22	79	ν_{CH} cycle	3 020	$-O-C\underline{H}_2-$	3,15
					1 010	–	–
				ν_{COC}	1 170	$-C\underline{H}<$	1,75
					1 090	–	–
					1 050	$-C\underline{H}_3$	0,95
—CH_2—$(CH_2)_3$—CH_3 (6)	59/32	1,4120/23	70	ν_{CH} cycle	3 050	$-O-C\underline{H}_2-$	3,4
					1 010	–	–
				ν_{COC}	1 175	$-(C\underline{H}_2)_3-$	1,4
					1 090	–	–
					1 060	$-C\underline{H}_3$	0,9
—CH_2—CH_2—OH (7)	53/10	1,4360/20	62	ν_{OH}	3 400	$-O-C\underline{H}_2-$	3,55
					1 340	–	–
				ν_{CH} cycle	3 040	$-C\underline{H}_2-O-\underline{H}$	–
					1 010	–	–
				ν_{COC}	1 170	–	–
					1 070	–	–

nombre de méthodes particulières. Krantz [2], notamment, a préparé les trois premiers éthers cyclopropaniques par action du zinc sur le dibromo-1.3 alcoxy-2 propane. Bridson-Jones [3] a obtenu l'isobutoxycyclopropane par action du protoxyde d'azote sur l'éther de vinyle et d'isobutyle. Schollpkoff [4] utilise la condensation sur un dérivé éthylénique d'un carbène obtenu par action du méthyl-lithium sur les dichloroalcoxy-méthane. Longone, par action du magnésien du bromure de cyclopropyle sur le perbenzoate de tertiobutyle, prépara le tertiobutoxycyclopropane [5].

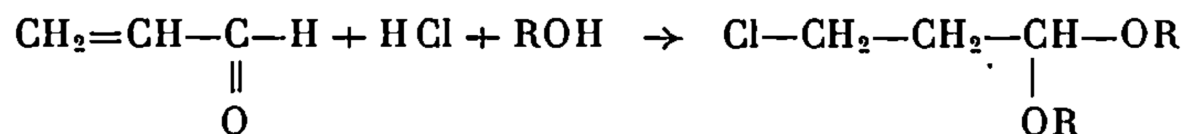
En 1962, Normant et Feugeas montrèrent que l'action du β-chloro-éthyl-2 méthyl-2 dioxolane-1.3 sur le magnésium conduisait au monoéther du glycol et du méthyl-1 cyclopropanol ([6]).

En ce qui concerne les acétals d'aldéhydes β-halogénées, aucun résultat positif n'avait, jusqu'à présent, été signalé malgré un certain nombre d'essais, en particulier avec le diéthoxy-1.1 chloro-3 propane, terme le plus accessible de la série.

Les résultats qui font l'objet de cette Note montrent que, d'une façon générale, par action des dialcoxy-1.1 chloro-3 propane sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne, on peut isoler, dans certaines conditions expérimentales, l'éther cyclopropanique correspondant :



Les acétals β-halogénés décrits dans le tableau I ont été préparés par action directe de l'acroléine, à froid, sur un mélange acide chlorhydrique-alcool ([7]).



Toutes les microanalyses correspondent aux résultats attendus en particulier pour les composés (4) et (6) non décrits.

Après action des acétals β-halogénés sur le magnésium en milieu tétrahydrofuranne, on distille directement sous pression réduite le mélange tétrohydrofuranne-éther cyclopropanique. Ce dernier est ensuite isolé par rectification. Nous avons obtenu la série des alcoxycyclopropanes décrits dans le tableau II.

Remarques. — Il convient d'éviter l'hydrolyse [sauf pour le composé ([7])] car, d'une part, l'éther cyclopropanique est entraîné par le tétrahydrofuranne dans la phase aqueuse dont il ne peut être que difficilement extrait. D'autre part, la rectification du mélange alcool-éther cyclopropanique présente en général des difficultés.

Les rendements indiqués ont été calculés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne « D. E. G. S. » 10 % « chromosorb W » 45/60 mesh. Le rendement en produit isolé varie entre 50 et 55 %.

(*) Séance du 25 mars 1968.

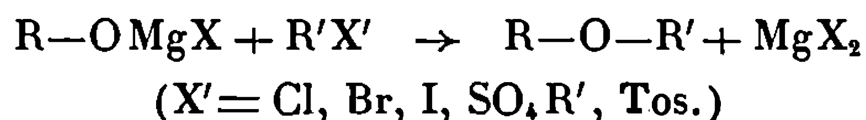
([1]) J. K. Magrane et D. L. Cottle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 484.
([2]) J. C. Krantz Jr, U. S., n° 2.330.979.
([3]) F. S. Bridson-Jones, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2999.
([4]) U. Schollpkoff, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 670; 73, 1961, p. 765.
([5]) D. T. Longone et A. H. Miller, *Tetrahedron*, 49, 1967, p. 4941.
([6]) H. Normant et Cl. Feugeas, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2568.
([7]) H. Hibbert et M. S. Whelen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3115.

(*Laboratoire de Synthèse organique B,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des alcoolates magnésiens dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) : alcoylation par les dérivés halogénés.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Combret** et **Yves Leroux**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des halogénures d'alcoyle sur les alcoolates magnésiens dans le HMPT a permis de préparer les éthers oxydes correspondants.
La réaction concurrente d'élimination reste peu importante avec les alcoolates tertiaires.

On connaît peu d'exemples de formation d'éthers oxydes par réaction de substitution à partir des alcoolates magnésiens.



$$R{-}OMgX + R'X' \rightarrow R{-}O{-}R' + MgX_2$$
$$(X' = Cl, Br, I, SO_4R', Tos.)$$

Seuls quelques agents d'alcoylation très réactifs ont permis de réaliser cette réaction jusqu'à présent.

Ainsi, Cerchez ([1]) a préparé divers éthers en utilisant les sulfates d'alcoyle; les rendements atteignent 60 à 70 % à partir des alcoolates magnésiens primaires et des sulfates de méthyle et d'éthyle. Ils deviennent moins bons quand on s'adresse aux alcoolates secondaires.

De la même façon, les composés à halogène mobile peuvent réagir sur les alcoolates magnésiens. Les pourcentages de formation d'éther sont cependant assez faibles (20 à 30 %), que ce soit par action du chlorure de benzhydryle ([2]) ou de l'éther chlorométhylique ([3]).

Nous avons étudié cette réaction en utilisant le HMPT comme solvant et des dérivés halogénés variés.

L'alcoolate magnésien est préparé, à l'aide d'un réactif de Grignard, par échange à partir de l'alcool ou par condensation sur une cétone. Le solvant est remplacé par le HMPT et la condensation est effectuée vers 100°C.

Les résultats de nos premiers essais sont réunis dans le tableau ci-dessous.



$$R_1R_2R_3C{-}O{-}MgX + R_4X \rightarrow R_1R_2R_3C{-}O{-}R_4 + MgX_2.$$

Tableau.

R_1.	R_2.	R_3.	R_4X.	Rdt (%).
C_2H_5	CH_3	CH_3	C_4H_9Br	30
C_2H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5Br	40
CH_3	CH_3	CH_3	$C_6H_5{-}CH_2Cl$	60
C_2H_5	CH_3	CH_3	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Br$	50
C_2H_5	CH_3	CH_3	$C_6H_5CH_2Cl$	50
C_3H_7	H	H	C_4H_9Br	60

(*) Les composés obtenus ont été identifiés par leurs constantes, l'analyse et les spectres infrarouge et R. M. N.

On peut remarquer que les bromures d'éthyle et de butyle, bien que peu réactifs, conduisent à des résultats encourageants si l'on compare les rendements des deux premiers essais à ceux obtenus avec des halogénures activés.

En outre, la réaction d'élimination est faible. Les alcoolates tertiaires alcalins, par contre, ont un caractère basique très marqué dans le HMPT et la réaction d'élimination devient prépondérante à cette température (4).

L'utilisation des alcoolates magnésiens semble avantageuse puisqu'elle permet d'employer l'alcool formé *in situ*, par une réaction de Grignard.

Elle est particulièrement intéressante dans le cas des alcools tertiaires pour deux raisons :

— elle permet d'éviter la préparation de l'alcool pur, souvent délicate quant au rendement;

— la réaction d'alcoylation reste prépondérante.

En raison de la faible basicité des alcoolates magnésiens, nous envisageons d'étendre cette réaction aux dérivés halogénés secondaires et tertiaires; il est bien connu que ces composés conduisent principalement à la réaction d'élimination dans la synthèse classique des éthers oxydes par la méthode de Williamson.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) V. Cerchez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 43, 1928, p. 762.

(2) I. I. Lapkin et O. M. Lapkina, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 25, 1955, p. 281-286.

(3) G. K. Abdullaev, *Uchenye Zapiski Azerbaidzhan*, Gosudarst Univ. in S. M. Kirova, no 1, 1956, p. 23-30.

(4) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791; H. Normant et Th. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1867.

(*Équipe de Recherches, associée au C. N. R. S., Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse du chlorure d'α-phényléthyle dans les mélanges eau/diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mlle **Karin Dahlgren**, MM. **Jean Delhoste** et **Gérard Lamaty**, transmise par M. Max Mousseron.

La réaction du chlorure d'α-phényléthyle dans des milieux diméthylsulfoxyde/eau a été mesurée et trouvée similaire à celle du chlorure de tertiobutyle. Six molécules d'eau semblent intervenir dans l'état de transition. Son comportement dans ces milieux a été comparé à ceux dans les mélanges plus classiques et interprété sur la base des solvatations spécifique et électrostatique.

Les réactions de solvolyse des halogénures d'alcoyle ont fait l'objet de très nombreuses études; si le mécanisme de la réaction est assez bien connu, plusieurs points restent encore obscurs. En particulier, on connaît mal :

a. le rôle exact du solvant : importances relatives des solvatations à caractères spécifique et électrostatique ([1]);

b. la structure de l'état de transition, structure qui dépend du choix du modèle que l'on adopte : superposition de deux mécanismes différents (Sn_1 et Sn_2) ou spectre continu de mécanismes ([2]).

La réponse à ces questions ne pourra être donnée que par l'accumulation de nombreuses données expérimentales et nous présentons ici nos premiers résultats dans ce domaine.

L'introduction récente de solvants aprotiques dipolaires à forte constante diélectrique a permis d'élargir le champ des possibilités; ces solvants, en effet, « solvatent » très mal les anions et l'on peut penser qu'ils ne se prêtent pas à une solvatation spécifique par liaison hydrogène.

L'emploi de mélanges $DMSO/H_2O$ ([3]), par exemple, permet de faire varier notablement la solvatation spécifique tout en ne modifiant qu'à un degré moindre celle à longue distance (qui dépend surtout de la constante diélectrique). Nous avons étudié dans ces mélanges le chlorure d'α-phényléthyle afin de comparer sa réactivité dans ces systèmes à celle d'autres halogénures d'alcoyle. A notre connaissance, le chlorure de tertiobutyle est le seul halogénure réagissant suivant un mécanisme monomoléculaire classique, qui ait été étudié dans plusieurs mélanges $DMSO/H_2O$ ([4]).

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I.

Deux théories semi-quantitatives permettent d'évaluer deux aspects de l'effet de changement de solvant :

a. le solvant est considéré comme un milieu continu et la variation de la constante de vitesse est liée à celle de la constante diélectrique par des relations de types suivants :

$$\log k = A + B\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1} \qquad \text{ou} \qquad \log k = A + \frac{B}{\varepsilon} \quad (^5);$$

TABLEAU I.

% DMSO ([a]).	Température (°C).	$10^5 k$ (s^{-1}).	ΔH≠ ([b]).	ΔS≠ ([b]).	ΔG≠ ([b]).
50	25	37,2	–	–	–
60	25	8,78			
60	35	26,2	19	—13	23
60	50	115			
70	25	1,68			
70	35	5,06	20	—13	24
70	50	25,0			
80	25	0,32 ([c])			
80	50	4,68	20	—17	25
80	70	29,9			
90	25	0,072 ([c])			
90	50	1,08	20	—20	26
90	70	7,1			

([a]) % DMSO signifie : x ml de DMSO + (100 — x) ml d'eau à 25°C.
([b]) ΔH≠ et ΔG≠ sont exprimés en kcal/mole, ΔS≠ en cal/°C.mole.
([c]) Valeurs extrapolées à partir des mesures à d'autres températures.

b. l'un des constituants du solvant, l'eau dans notre cas, est considéré comme un réactif; si l'ordre par rapport à l'eau est n, la constante de vitesse est alors reliée à la concentration en eau par une relation du type

$$\log k = A + n \log [H_2O] \quad (^6),$$

la courbe $\log k = f(\log [H_2O])$ est alors une droite dont la pente permet de calculer le nombre n de molécules d'eau intervenant dans l'état de transition.

Les diagrammes basés sur ces points de vue ont été trouvés presque identiques à ceux établis pour le chlorure de tertiobutyle; il n'existe aucune relation linéaire sur l'ensemble de ces diagrammes (courbure assez prononcée dans le domaine des faibles teneurs en eau). Cela n'a rien d'étonnant vu les approximations faites pour arriver aux relations précédentes. Si l'on se limite à des variations de solvant de 70 à 50 % en DMSO (domaine dans lequel la variation de solvatation spécifique est limitée et où les proportions des deux constituants restent importantes), la pente de la « droite » est alors égale à 6 et semble indiquer que six molécules d'eau sont alors impliquées dans le passage à l'état de transition.

Nous avons ensuite comparé la variation de réactivité du chlorure d'α-phényléthyle dans plusieurs binaires de solvants ([7]) où l'importance des deux termes de solvatation est différente. La décélération obtenue par addition à l'eau d'un autre solvant varie dans l'ordre : $CH_3OH < C_2H_5OH <$ DMSO $<$ dioxanne. Une telle séquence ne peut s'expliquer que par la superposition de la solvatation à longue distance (constante diélectrique) à la solvatation spécifique par liaison hydrogène.

Les entropies d'activation sont nettement plus faibles (en valeur algébrique) dans le binaire DMSO/H_2O que dans les autres : DMSO/H_2O : — 13 à — 20, CH_3OH/H_2O : — 7 à — 9, C_2H_5OH/H_2O : — 7 à — 12 et sont du même ordre de grandeur que celle du système dioxanne/H_2O (— 10 à — 21). Il est possible que ce phénomène soit dû à la taille des agrégats de solvant captés par le complexe activé. Il est connu que les liaisons hydrogène entre l'eau et le DMSO sont plus fortes que celles entre les diverses molécules d'eau (8).

Une explication basée sur les nucléophilies de ces solvants ne saurait être envisagée dans ce cas, puisque les valeurs de $\Delta S^{\neq}$ calculées pour les solvants purs sont : H_2O : + 1, CH_3OH : — 9, EtOH : — 11, HCO_2H : — 4 (7).

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) A. J. PARKER, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163; B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.

(2) M. C. WHITING, *Chemistry in Britain*, 2, 1966, p. 482.

(3) DMSO est l'abréviation de diméthylsulfoxyde.

(4) K. HEINONEN et E. TOMMILA, *Suomen Kemistilehti*, 38 B, 1965, p. 9.

(5) E. S. AMIS, *Solvent Effect on Reaction Rates and Mechanims*, Academic Press, New-York, 1966.

(6) E. TOMMILA, *Acta Chemica Scandinavica*, 20, 1966, p. 923.

(7) A. H. FAINBERG et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1597.

(8) A. J. PARKER, référence (1); J. KENTTAMAA et J. J. LINDBERG, *Suomen Kemistilehti*, 33 B, 1960, p. 104; E. TOMMILA et M. L. MURTO, *Acta Chemica Scandinavica*, 17, 1963, p. 1947-1957; R. FUCHS, G. E. MACCRARY et J. J. BLOOMFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4281.

(Laboratoire de Chimie organique physique
de la Faculté des Sciences,
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétique et magnétooptique de quelques composés d'addition* (1.1) *de* $TiCl_4$ *avec des esters aliphatiques : la liaison donneur-accepteur* ($O^+—^-Ti$). Note (*) de Mme **Danièle Gervais**, MM. **Mario Basso-Bert**, **Jean-François Labarre** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

L'étude magnétooptique de six composés d'addition (1.1) de $TiCl_4$ avec des esters aliphatiques montre que l'édification de la liaison donneur-accepteur ($O^+—^-Ti$) dans ce type de composés se traduit par un incrément de liaison $\Delta\rho$ égal à —1430 µrd dont l'importance numérique est sans précédent dans les études analogues antérieurement effectuées au laboratoire. Cette valeur négative exceptionnelle paraît être due pour une bonne part au paramagnétisme de Van Vleck qui caractérise cette liaison au même titre que d'autres liaisons covalentes issues du titane.

Poursuivant l'étude des composés de coordination entreprise au laboratoire depuis plusieurs années, nous nous sommes intéressés aux produits d'addition (1.1) que donne le tétrachlorure de titane, $TiCl_4$, avec des esters aliphatiques tels que l'acétate, le propionate, le butyrate et le valérianate d'éthyle, le butyrate de propyle et l'acétate de butyle.

Bien que la pentacoordinence du titane dans ces dérivés semble déjà établie par les mesures de moments dipolaires effectuées par Osipov [1] sur des composés d'addition homologues des nôtres, nous avons voulu, en raison du caractère assez rare de cette coordinence, nous assurer de l'état réellement monomère des molécules étudiées, dans les conditions expérimentales mêmes où nous effectuons la mesure de leur pouvoir rotatoire magnétique. C'est pourquoi les mêmes solutions benzéniques ont été utilisées pour les déterminations magnétooptiques et pour les déterminations cryoscopiques qui nous ont donné pour la masse moléculaire des produits étudiés une valeur expérimentale pratiquement égale à la masse du monomère. De plus, ces solutions ayant une conductivité très faible ($\rho > 10^9\ \Omega.\text{cm}$) l'hypothèse d'une molécule dimère dissociée en deux ions peut aussi être éliminée.

Rotations magnétiques. — Les mesures ont été effectuées dans les conditions habituelles, pour la radiation $\lambda = 0,578\ \mu$, à la température de 20°C. Elles ont porté sur des solutions, de teinte jaune clair, (bien que leur bande d'absorption ultraviolette la plus proche du visible ait toujours été observée aux environs de 280 mµ) dans le benzène ou exceptionnellement dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons indiqué dans la troisième colonne du tableau I, en regard de chaque composé d'addition, comme valeur du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire, ρ_M (exprimé en microradians), la valeur moyenne obtenue à partir de cinq à huit solutions dont la concentration était comprise entre 2 et 15 g de soluté pour 100 ml de solution. En raison de ces faibles concentrations, l'erreur expérimentale qui entache ces

TABLEAU I.

Nº	Composé.	ρ_M.	$\rho_A + \rho_D$.	$\Delta\rho$.
I...	$(TiCl_4.CH_3C(O)OC_2H_5)$	-1630 ± 60	-195	-1435 ± 60
II...	$(TiCl_4.C_2H_5C(O)OC_2H_5)$	-1560 ± 60	-125	-1435 ± 60
III...	$(TiCl_4.CH_3C(O)OC_4H_9)$	-1430 ± 60	-50	-1380 ± 60
IV...	$(TiCl_4.C_3H_7C(O)OC_2H_5)$	-1410 ± 60	-50	-1360 ± 60
V...	$(TiCl_4.C_3H_7C(O)OC_3H_7)$	-1450 ± 60	$+20$	-1470 ± 60
VI...	$(TiCl_4.C_4H_9C(O)OC_2H_5)$	-1460 ± 60	$+20$	-1480 ± 60
			VALEUR MOYENNE.....	-1430 ± 60

mesures est importante ($\pm$ 60 µrd). Dans la quatrième colonne figure la somme $(\rho_A + \rho_D)$ des pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires de $TiCl_4$ et de l'ester qui réagit avec lui. Pour $TiCl_4$ nous avons utilisé le résultat de nos mesures ($\rho_A = -514$ µrd) qui est légèrement différent de la valeur (-532 µrd) déterminée par de Mallemann [2], tandis que pour les esters nous avons adopté les rotations moléculaires proposées antérieurement [3]. On peut ainsi déterminer l'incrément

$$\Delta\rho = \rho_M - (\rho_A + \rho_D)$$

qui apparaît dans la dernière colonne et qui est la traduction magnéto-optique de l'établissement de la liaison donneur-accepteur ($O^+—^-Ti$).

Cet incrément a une valeur *négative* comme beaucoup de ceux que nous avons déterminés antérieurement. Sa valeur est toutefois très exceptionnelle comme le montre le tableau II dans lequel nous avons rapproché les valeurs $\Delta\rho$ obtenues au laboratoire pour l'édification d'une série de composés de coordination où l'atome donneur est l'oxygène alors que les atomes accepteurs appartiennent soit au sous-groupe III_B (bore, aluminium, gallium) soit au sous-groupe IV_B (étain).

TABLEAU II.

Liaison.	$\Delta\rho$.	Référence.
$O \rightarrow B$	-350 à -320	[4]
$O \rightarrow Al$	-60 à $+70$	[5]
$O \rightarrow Ga$	-85	[6]
$O \rightarrow Sn$	$+42$	[7]
$O \rightarrow Ti$	-1430	–

Pour interpréter la valeur négative, si importante relativement, qui caractérise les composés d'addition du titane, on doit se demander si les facteurs habituels [8] peuvent intervenir ici d'une manière parti-

culière. Si l'on élimine l'influence de la disparition d'un doublet libre de l'oxygène — qui retentit uniformément sur tous les exemples choisis — seules subsistent celles du changement d'hybridation de l'atome accepteur et de l'état réel de la liaison de coordination. Bien que le changement d'hybridation du titane (de d_3s à d_4s ou à dsp_3) s'accompagne d'une baisse de symétrie importante (de T_d à C_{4v} ou à C_{3v}) et que la formation de la liaison (Ti—O) doive être accompagnée d'un transfert de charge élevé ([9]) qui lui donne une polarité très marquée, ces caractères ne se trouvent certainement pas assez modifiés dans le cas du titane pour entraîner un changement d'ordre de grandeur de $\Delta\rho$.

Par contre, le titane est, dans le tableau II, le seul élément dans la chimie duquel se rencontrent par ailleurs des liaisons dont le module de rotation magnétique soit négatif; aux liaisons (Ti—Cl) et (Ti—Br), connues de longue date, nous avons ajouté la liaison covalente normale (Ti—O) des orthotitanates d'alcoyles ([10]) en montrant d'ailleurs dans ce dernier cas qu'au niveau de la liaison elle-même le signe de la rotation semble dû à un paramagnétisme de Van Vleck. On pouvait penser, dans ces conditions, que la valeur négative élevée de $\Delta\rho$ s'explique pour une bonne part par le même phénomène.

Susceptibilités magnétiques. — Nous avons donc mesuré les aimantations moléculaires de nos six composés d'addition (tableau III) — soit à l'état solide, soit à partir de solutions dont la concentration était comprise entre 5 et 20 g pour 100 ml — et nous les avons décomposées par le même procédé que celui que nous avons utilisé plus haut pour évaluer $\Delta\rho$, atteignant ainsi l'aimantation $\Delta\chi$ qui traduit l'édification de la liaison donneur-accepteur $O^+—^-Ti$: On voit que le *signe de cette grandeur* — égale en moyenne à $(+10.10^{-6})$ — indique bien que le terme paramagnétique de Van Vleck prédomine dans l'aimantation propre de la liaison considérée.

Tableau III.

N°	$\chi_M.10^6$.	$\chi_A + \chi_B.10^6$ ([11]).	$\Delta\chi.10^6$.
I.......	-99 ± 3	-108	$+9 \pm 3$
II.......	-107 ± 5	-120	$+13 \pm 5$
III.......	-119 ± 5	-131	$+12 \pm 5$
IV.......	-120 ± 4	-131	$+11 \pm 4$
V.......	-136 ± 3	-143	$+7 \pm 3$
VI.......	-135 ± 3	-143	$+8 \pm 3$
		Valeur moyenne...	$+10 \pm 3$

Ainsi, *ce que les propriétés magnétooptiques de la liaison* $O^+—^-Ti$ *ont d'exceptionnel semble bien s'expliquer à son tour en terme de paramagnétisme de Van Vleck.*

Préparation et caractérisation. — Les composés d'addition ont été préparés par action directe de l'acide de Lewis sur la base corres-

pondante, à basse température (— 70°C), en l'absence de solvant et en atmosphère d'argon. Le produit d'addition a été purifié par cristallisation fractionnée à partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone et évaporation sous un vide de 1 mm de mercure des dernières traces de solvant.

L'analyse, qui a porté sur le titane, le chlore, le carbone et l'hydrogène, a conduit à des résultats satisfaisants dont l'écart avec les valeurs théoriques ne dépasse pas 1 %.

Recherche effectuée dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C.N.R.S.

(*) Séance du 1er avril 1968.
(1) O. A. Osipov, *Zhur. obshchei Khim.*, 26, 1956, p. 322.
(2) R. de Mallemann et F. Suhner, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 546.
(3) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(4) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 677.
(5) Ph. de Loth, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1967.
(6) J.-P. Laurent, F. Gallais et R. Haran, *Xe I.C.C.C.*, Tokyo, 1967.
(7) D. Gervais, F. Paul et J.-F. Labarre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).
(8) F. Gallais, J.-F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.
(9) F. Gallais, Ph. de Loth et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 363.
(10) D. Gervais, R. Choukroun, J.-F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.
(11) G. Foëx, *Tables de constantes et données numériques*, 7 : *Diamagnétisme et Paramagnétisme*, Masson et Cie, Paris, 1957.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Grandeurs thermodynamiques d'ionisation du para-nitrophénol et du dinitro-2.6 phénol dans les mélanges eau-méthanol.* Note (*) de Mlle **Nicole Dollet**, présentée par M. Georges Champetier.

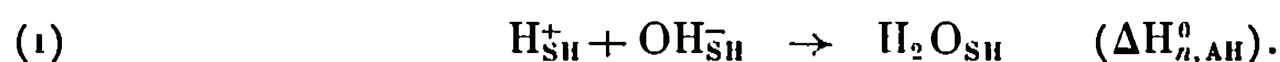
L'étude calorimétrique de l'ionisation du paranitrophénol et du dinitro-2.6 phénol dans les mélanges eau-méthanol permet d'obtenir les enthalpies et les entropies de ces réactions et d'en étudier les variations en fonction de x_{MeOH}.

La neutralisation d'une mole d'un acide fort par une quantité équivalente d'une base forte, dans un solvant SH, met en jeu une quantité de chaleur ΔH_n. Si la solution est suffisamment diluée, acide et base sont considérés comme complètement dissociés, et ΔH_n peut être assimilée à l'enthalpie normale de neutralisation ΔH_n^0 :



$$A^-_{SH} + H^+_{SH} + B^+_{SH} + OH^-_{SH} \rightarrow A^-_{SH} + B^+_{SH} + H_2O_{SH} \qquad (\Delta H^0_{n,AH})$$

soit



$$(1) \qquad H^+_{SH} + OH^-_{SH} \rightarrow H_2O_{SH} \qquad (\Delta H^0_{n,AH}).$$

L'effet calorifique est donc indépendant de la nature de l'anion de l'acide et de celle du cation de la base.

La réaction inverse représente l'ionisation de l'eau dans le solvant SH :



$$(2) \qquad H_2O_{SH} \rightarrow H^+_{SH} + OH^-_{SH} \qquad (\Delta H^0_{i,H_2O})$$

et l'on a

$$\Delta H^0_{n,AH} = -\Delta H^0_{i,H_2O}.$$

Dans le cas d'un acide faible, non complètement dissocié, la neutralisation par une base forte s'écrit



$$(3) \qquad XH_{SH} + OH^-_{SH} \rightarrow X^-_{SH} + H_2O_{SH} \qquad (\Delta H^0_{n,XH}),$$

d'où, en combinant (2) et (3) :



$$(4) \qquad XH_{SH} \rightarrow X^-_{SH} + H^+_{SH} \qquad (\Delta H^0_{i,XH}).$$

Cette dernière réaction représente l'ionisation de l'acide faible considéré, l'enthalpie normale d'ionisation de cet acide étant

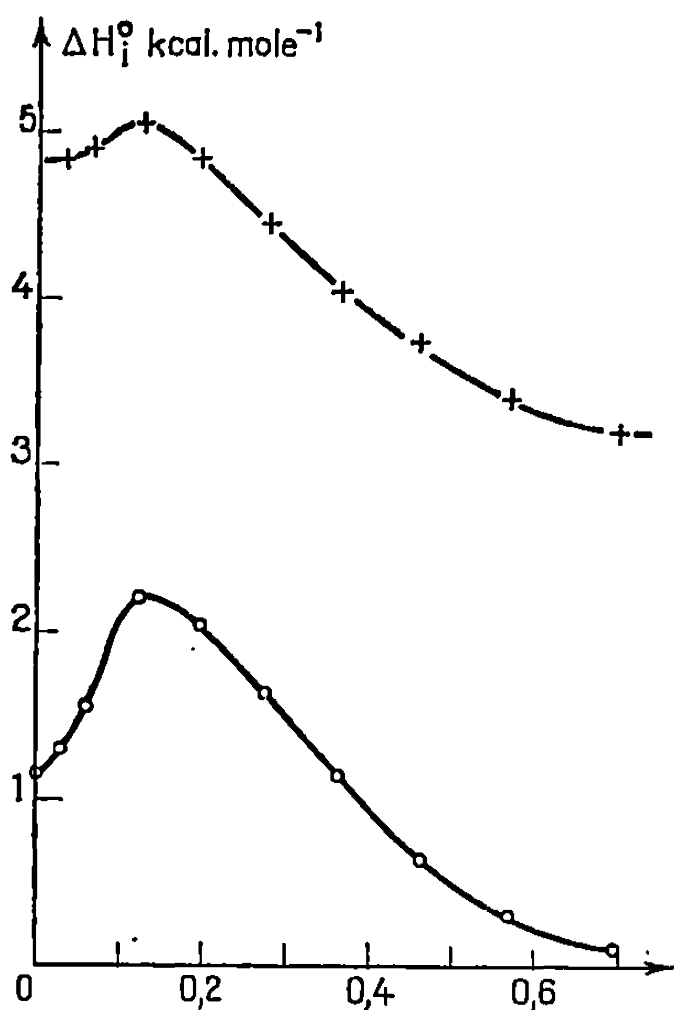
$$\Delta H^0_{i,XH} = \Delta H^0_{n,XH} + \Delta H^0_{i,H_2O}.$$

Nous avons déterminé les enthalpies de neutralisation du paranitrophénol et du dinitro-2.6 phénol dans les mélanges eau-méthanol par la méthode de dosage calorimétrique. Le dispositif expérimental et le mode opératoire ont été précédemment décrits [(1), (2)]. Les mesures sont effectuées à 25,0 ± 0,5°C et les chaleurs de réaction sont obtenues à ± 0,05 kcal près. Grâce aux valeurs connues des enthalpies normales d'ionisation de l'eau dans les mélanges eau-méthanol (3), nous avons pu calculer les

enthalpies normales d'ionisation du paranitrophénol et du dinitro-2.6 phénol.

Les constantes de dissociation de ces acides, dans les mélanges considérés, ayant été obtenues par interpolation à partir de valeurs trouvées dans la littérature [(4), (5)], nous en avons déduit ΔG_i^0 et par suite ΔS_i^0.

Nous avons tracé (*fig.* 1 et 2), les courbes $\Delta H_i^0 = f(x_{MeOH})$ et $\Delta S_i^0 = f(x_{MeOH})$ pour chacun des deux acides.



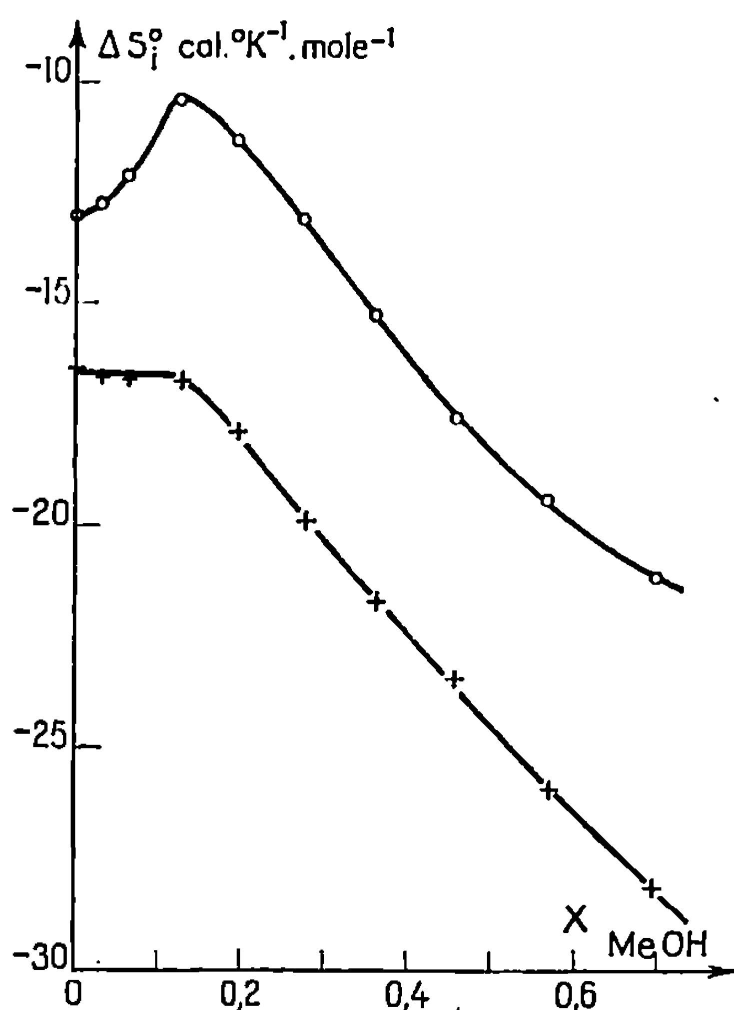


Fig. 1.

$\Delta H_i^0 = f(x_{MeOH})$ à 25°C.

Fig. 2.

$\Delta S_i^0 = f(x_{MeOH})$ à 25°C.

+ Paranitrophénol; O Dinitro-2.6 phénol.

Les variations de ΔH_i^0 et ΔS_i^0 du paranitrophénol et du dinitro-2.6 phénol dans les milieux hydrométhanoliques montrent que, lors de l'ionisation, les interactions solutés-solvants sont à peu près constantes pour le premier acide et décroissent légèrement pour le second quand on passe de l'eau aux solvants à faible teneur en méthanol. Puis elles augmentent rapidement lorsque la fraction molaire en méthanol est supérieure à 0,130.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) L. AVEDIKIAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1966, p. 2570.
(2) L. AVEDIKIAN et N. DOLLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1967, p. 4551.
(3) L. AVEDIKIAN et N. DOLLET, Résultats non publiés.
(4) C. L. DE LIGNY, H. LORIAUX et A. RUITER, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 725.
(5) G. KORTÜM et M. BUCK, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 1083.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation des coefficients d'activité des composants d'un mélange binaire* $LiNO_3$-$NaNO_3$ *avec la température.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, Mlles **Catherine Vallet** et **Huguette Taulemesse**, transmise par M. Pierre Rouard.

Le tracé précis de la courbe de liquidus du système binaire nitrate de lithium-nitrate de sodium fondu permet la détermination des coefficients d'activité des composants à la température de fusion du mélange. Lorsque la concentration est faible en corps dissous, la solution peut être assimilée à une solution régulière. La connaissance isotherme de l'enthalpie d'excès de la solution, et l'hypothèse selon laquelle l'enthalpie d'excès d'un mélange donné est une fonction linéaire de la température permet de trouver la loi de variation avec la température des coefficients d'activité des constituants.

Nos mesures ont consisté dans la détermination précise de toute l'étendue de la courbe de liquidus. La méthode que nous avons utilisée a déjà été décrite ailleurs [1].

Nous avons mis en évidence un eutectique pour une concentration de 0,46 mole % de nitrate de sodium, fondant à 193°C.

A. Calcul des coefficients d'activité le long du liquidus. — L'équation de la branche du liquidus où le nitrate de lithium est le solvant, c'est-à-dire pour les fractions molaires $1 > N_{Li} > 0,54$, est donnée par la relation de Schröder :

$$\mathrm{Log}\, f_{Li} N_{Li} = 5,88 - \frac{3\,095}{T} + 0,138 \left(\frac{525,78 - T}{T} - \mathrm{Log}\, \frac{525,78}{T} \right),$$

la comparaison avec l'expérience donne le coefficient d'activité f_{Li} du solvant dans cet intervalle de concentration. On déduit celui du sel dissous f_{Na} par une intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem. La courbe intégrale est déplacée parallèlement aux ordonnées de façon à se raccorder à celle obtenue lorsque $NaNO_3$ est le solvant. Le liquidus a alors pour équation

$$\mathrm{Log}\, f_{Na} N_{Na} = 3,21 - \frac{1\,860}{T} + 0,560 \left(\frac{579,16 - T}{T} - \mathrm{Log}\, \frac{579,16}{T} \right)$$

pour $1 > N_{Na} > 0,46$.

On en tire f_{Na} et ensuite f_{Li} comme précédemment, dans cet intervalle de concentration. Ces résultats sont portés sur la figure 1.

B. Potentiel chimique d'excès des solvants. — En formant la quantité $RT_L\, \mathrm{Log}\, f_i$, nous déterminons, à la température T_L du liquidus, le potentiel chimique du constituant i.

La représentation de ces quantités en fonction du carré de la fraction molaire en corps dissous, ne permet de conclure, avec une bonne approxi-

mation, à la régularité des solutions que pour les très grandes dilutions. Dans ces deux domaines, nous calculons des énergies d'interaction W :

pour la branche $LiNO_3$, solvant. $W_{Li} = -830$ cal/mole;

pour la branche $NaNO_3$, solvant. $W_{Na} = -440$ cal/mole.

Cette grande dissymétrie dans les résultats avait déjà été obtenue par Sinistri et Franzosini (²) qui avançaient — 810 et — 500 cal/mole.

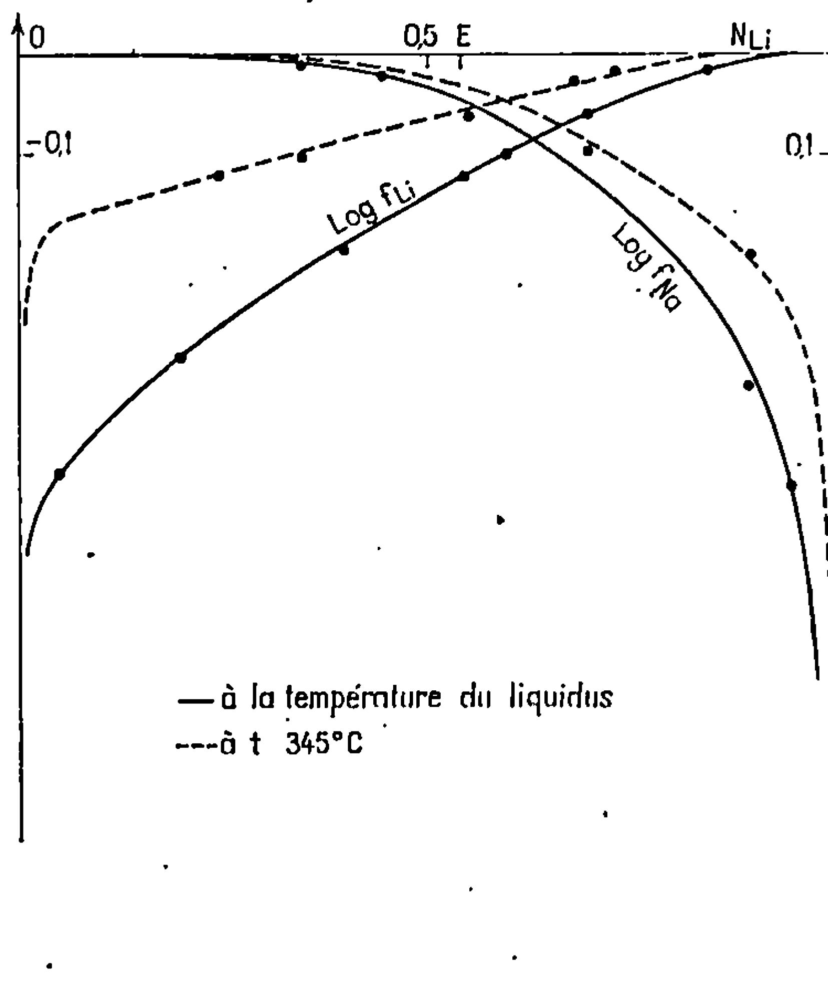


Fig. 1.

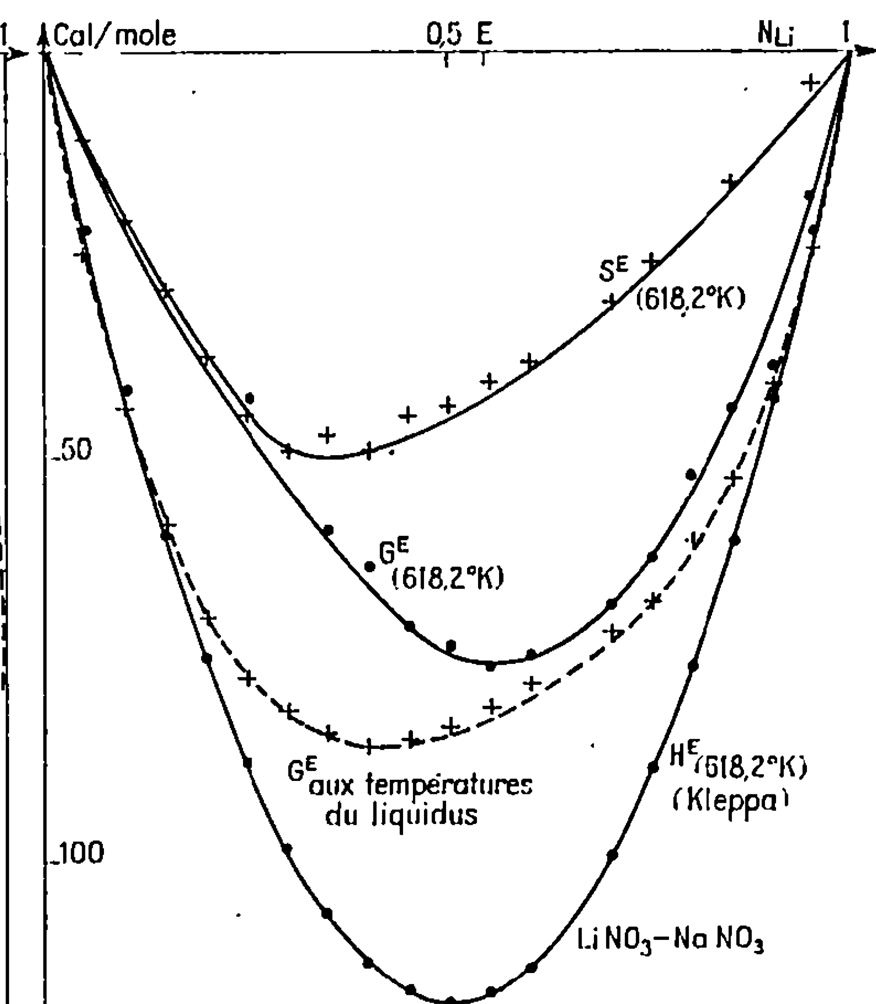


Fig. 2.

C. Variation des coefficients d'activité avec la température. — La solution n'étant pas régulière pour les solutions concentrées, les fonctions thermodynamiques d'excès du mélange varient avec la température. Comme Baboian et Flengas (⁴) nous supposons que cette variation est linéaire avec la température. En écrivant cette fonction linéaire :

$$\overline{H}_i^E = W_i N_j^2 + A_i (T - T_{fi}),$$

nous faisons apparaître la régularité lorsque $T \to T_{fi}$. Le coefficient W_i est l'énergie d'interaction obtenue pour la branche considérée, le coefficient A_i est calculé en identifiant $\overline{H}_i^E$ avec la valeur obtenue par Kleppa (⁴) pour $T = 618,2°K$.

Ainsi pour la branche où $LiNO_3$ est le solvant :

$$A_{Li} = (3,71\, N_{Na}^2 + 0,25\, N_{Na}^3$$

et pour l'autre branche où $NaNO_3$ est le solvant :

$$A_{Na} = -0,32\, N_{Li}^2 - 0,59\, N_{Li}^3.$$

Comme $-\overline{H}_1^E/RT^2 = \partial \operatorname{Log} f_i/\partial T$, nous obtenons les variations des coefficients d'activité du solvant sur chaque branche en fonction de la température :

$$\operatorname{Log} f_{Li} = (\operatorname{Log} f_{Li})_{T_L} - (1390\, N_{Na}^2 + 65{,}7\, N_{Na}^3)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_L}\right)$$
$$- (1{,}85\, N_{Na}^2 + 0{,}12\, N_{Na}^3) \operatorname{Log} \frac{T}{T_L},$$

$$\operatorname{Log} f_{Na} = (\operatorname{Log} f_{Na})_{T_L} + (-127{,}3\, N_{Li}^2 - 170{,}8\, N_{Li}^3)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_L}\right)$$
$$+ (0{,}16\, N_{Li}^2 + 0{,}29\, N_{Li}^3) \operatorname{Log} \frac{T}{T_L}.$$

Ensuite nous déduisons les coefficients d'activité des sels dissous par une nouvelle intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem.

Dès lors, le calcul de l'enthalpie libre d'excès des mélanges à 345°C est immédiat. Par comparaison avec l'enthalpie d'excès à cette température, mesurée par Kleppa, on en tire les variations du terme entropique en fonction de la concentration. Ces trois fonctions d'excès à 345°C ainsi que l'enthalpie libre d'excès aux températures du liquidus sont rassemblées sur la figure 2.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) Y. Doucet et C. Vallet, *J. Chim. phys. Fr.*, nos 7-8, 1966, p. 988.
(2) C. Sinistri et P. Franzosini, *Rie. scient. Rc.*, (ii), 1963, A 3, p. 419.
(3) O. J. Kleppa et L. S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 351.
(4) R. Baboian et S. N. Flengas, *Can. J. Chem.*, 45, no 8, 1967, p. 813.

(*Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la formation de couches épaisses de chalcosine par action du sulfure d'hydrogène sur le cuivre pulvérulent.* Note (*) de MM. **Claude Mathiron** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de la formation de la digénite par réaction du sulfure d'hydrogène sur différents échantillons de cuivre pulvérulent montre que la vitesse globale de la transformation est réglée par le seul processus interfacial externe. Le changement de régime consécutif à la diminution du rayon des grains n'est qu'apparent, il peut s'expliquer par le frittage.

Les processus initiaux de la formation du sulfure de cuivre à partir du métal par action du sulfure d'hydrogène ont été étudiés récemment par J. Oudar [1] et P. Lacombe [2]. Mais les travaux consacrés à la formation de couches épaisses sont rares. Seul A. Drawniecks [3] a étudié la vitesse de sulfuration de plaques de métal soumis à l'action du sulfure d'hydrogène dans le domaine de température 90-250°C : il a montré que lorsqu'il se forme une couche poreuse de Cu_2S, seules les réactions interfaciales sont régulatrices.

Nous avons repris ce travail, en mettant en œuvre nos techniques habituelles [4] et en utilisant deux échantillons de cuivre pulvérulent (pureté $> 99{,}99\ \%$) de surfaces et de dimensions différentes : A : $\Phi = 3\ \mu$, $S_{BET} = 0{,}35\ m^2.g^{-1}$; B : $\Phi = 0{,}35\ \mu$, $S_{BET} = 1{,}84\ m^2.g^{-1}$.

L'observation au microscope électronique classique et au microscope électronique à balayage révèle que ces échantillons sont formés de grains de formes approximativement sphériques mais accolés par frittage pour ce qui est de la souche B.

Sous des pressions de sulfure d'hydrogène comprises entre 5 et 100 torr, il se forme entre 150 et 350°C Cu_2S_x. L'analyse par diffraction X et électronique ne permet pas de déceler d'autres phases sulfurées. L'étude morphologique indique qu'aucune modification importante de l'aspect extérieur n'intervient au cours de la transformation. Néanmoins, comme on peut le voir sur la figure, la marche de réaction en fonction du temps diffère d'un échantillon à l'autre.

Avec la souche A, la vitesse de réaction augmente jusqu'au degré d'avancement 0,9 alors qu'avec la souche B, elle décroît constamment à mesure que la réaction progresse.

Pour des réactions de ce type, P. Barret [5] a récemment établi, en partant d'une formulation cinétique des phénomènes partiels s'inspirant des travaux de J. Besson et coll. [6], l'équation de l'avancement en fonction du temps en régime stationnaire mixte dans le cas de solides possé-

dant une symétrie sphérique et, a retrouvé la loi des lenteurs obtenue par M. Billy et G. Valensi [7] à partir d'une formulation thermodynamique. Mais, les constantes sont alors explicitées par rapport à la pression, à la température et au rayon des grains.

Dans le cas qui nous intéresse, et si l'on envisage l'évidement du solide originel en cours de réaction dû à la diffusion prépondérante des cations, et en tenant compte du fait que la plasticité de la couche peut rendre cet évidement partiel, la loi des lenteurs s'écrit :

$$(1)\quad \frac{dt}{d\xi}=\frac{r_0\rho}{k_A M(\Delta-1+\varphi)}\left[\frac{1}{[1+(\Delta-1+\varphi)\xi]^{\frac{2}{3}}}\right]+\frac{r_0\rho}{k_B M(\varphi-1)}\left[\frac{1}{[1+(\varphi-1)\xi]^{\frac{2}{3}}}\right]$$
$$+\frac{r_0^2\rho}{2k_D M}\left[\frac{[1+(\Delta-1+\varphi)\xi]^{\frac{1}{3}}-[1+(\varphi-1)\xi]^{\frac{1}{3}}}{[1+(\Delta-1+\varphi)\xi]^{\frac{1}{3}}[1+(\varphi-1)\xi]^{\frac{1}{3}}}\right],$$

en introduisant un coefficient d'évidement $\varphi=[r_{i(\xi=1)}/r_0]^3$ (r_0, rayon du métal originel; r_i, rayon de l'interface interne en fin de réaction; Δ, coefficient d'expansion; k_A k_B et k_D, constantes de vitesses des processus interfaciaux externe, interne et de diffusion); cette expression donne par intégration l'avancement en fonction du temps permettant d'obtenir les transformées linéaires utilisées pour la confrontation avec les résultats expérimentaux :

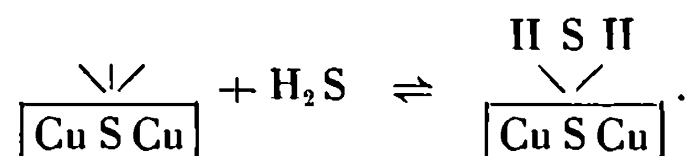
$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} t=&\frac{r_0\rho}{k_A M(\Delta-1+\varphi)}\left\{[1+(\Delta-1+\varphi)\xi]^{\frac{1}{3}}-1\right\} && (a)\\ &+\frac{r_0\rho}{k_B M(\varphi-1)}\left\{[1+(\varphi-1)\xi]^{\frac{1}{3}}-1\right\} && (b)\\ &+\frac{r_0^2\rho}{2k_D M}\left\{\frac{1}{\varphi-1}\left[[1+(\varphi-1)\xi]^{\frac{2}{3}}-1\right]\right.\\ &\qquad\left.-\frac{1}{\Delta-1+\varphi}\left[[1+(\Delta-1+\varphi)\xi]^{\frac{2}{3}}-1\right]\right\} && (c)\end{aligned}\right.$$

Dans le cas de la souche A, les résultats expérimentaux se placent sur une droite (*figure*) en admettant que le terme de diffusion est devenu négligeable par rapport au terme (*a*) de l'équation (2) et en utilisant un coefficient φ voisin de 0. Ce qui montre que l'évidement n'intervient ici que d'une façon négligeable.

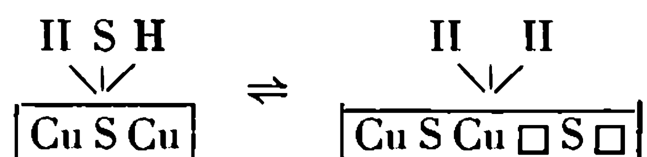
L'énergie d'activation reste constante (E = 10,8 kcal) du début à la fin de l'expérience et sa faible valeur est en accord avec l'hypothèse que la diffusion n'est pas régulatrice.

Le processus interfacial externe correspond à plusieurs phénomènes distincts que l'on peut représenter par les schémas réactionnels suivants :

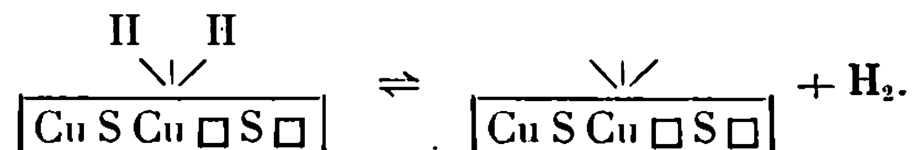
a. L'adsorption :



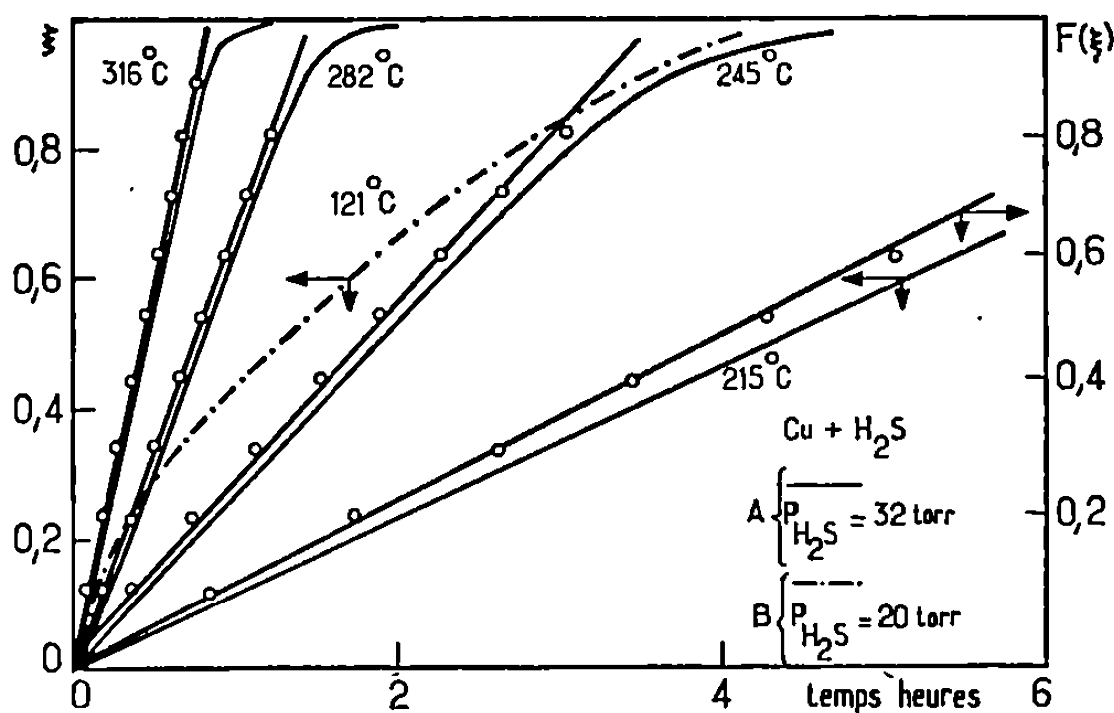
b. La réaction interfaciale :



c. La désorption de l'hydrogène :



Seule la loi de pression pourrait permettre de les différencier [(5), (6)]. Dans le cas envisagé, la vitesse de réaction varie en fonction de la pression de sulfure d'hydrogène suivant une loi qui se rapproche d'une



relation homographique ce qui semble en faveur d'une participation prépondérante du processus *b* à la régulation de l'ensemble.

Avec la souche B, l'allure des courbes présente un aspect différent, la vitesse globale diminuant en fonction du degré d'avancement. Mais, il ne peut s'agir d'un changement de régime déterminé par la variation du rayon des grains dans lequel la réaction s'effectuerait suivant un régime mixte supposant la contribution du processus diffusionnel. Comme on peut le voir à partir de l'expression des lenteurs (1) lorsque le rayon est multiplié par un facteur $0 < k < 1$, le terme de lenteur relatif au processus interfacial externe est multiplié par k, tandis que le terme relatif à la diffusion est multiplié par k^2, c'est-à-dire que ce terme diminue d'importance par rapport au terme interfacial. Donc si le régime est déjà essentiellement interfacial pour les rayons les plus grands, il est impossible qu'il devienne mixte avec contribution du terme de diffusion, pour des rayons plus petits.

Il semble donc que pour ce dernier exemple, la forme des courbes de marche de réaction provienne d'un phénomène parasite tel que le frittage des petits grains entre eux et que les processus chimiques soient masqués

par cet effet. Cette interprétation paraît en bon accord avec les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) J. OUDAR, *Thèse*, Paris, 1960.
(2) L. PLESSIS, B. LE BOUCHER et P. LACOMBE, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 5, 1965, p. 17.
(3) A. DRAWNIECKS, *J. Electrochem. Soc.*, U. S. A., 107, 1960, p. 1816.
(4) J. C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1968, p. 146.
(5) P. BARRET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.
(6) J. BESSON et P. SARRAZIN, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 852.
(7) M. BILLY et G. VALENSI, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la possibilité de phénomènes de surtension à l'interface entre solutions organiques et solutions aqueuses.* Note (*) de M. **Claude Gavach**, Mlle **Térésa Mlodnicka** et M. **Jean Guastalla**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsqu'un couraut électrique traverse l'interface entre une solution aqueuse d'un électrolyte dont les deux ions sont hydrophiles (KCl) et une solution dans le nitrobenzène d'un électrolyte dont les deux ions sont lipophiles (picrates d'alkyl-triméthyl-ammonium), on constate des phénomènes analogues à des *surtensions*. La valeur de la surtension (pôle + à la phase organique) augmente avec la longueur de la chaîne alkyl.

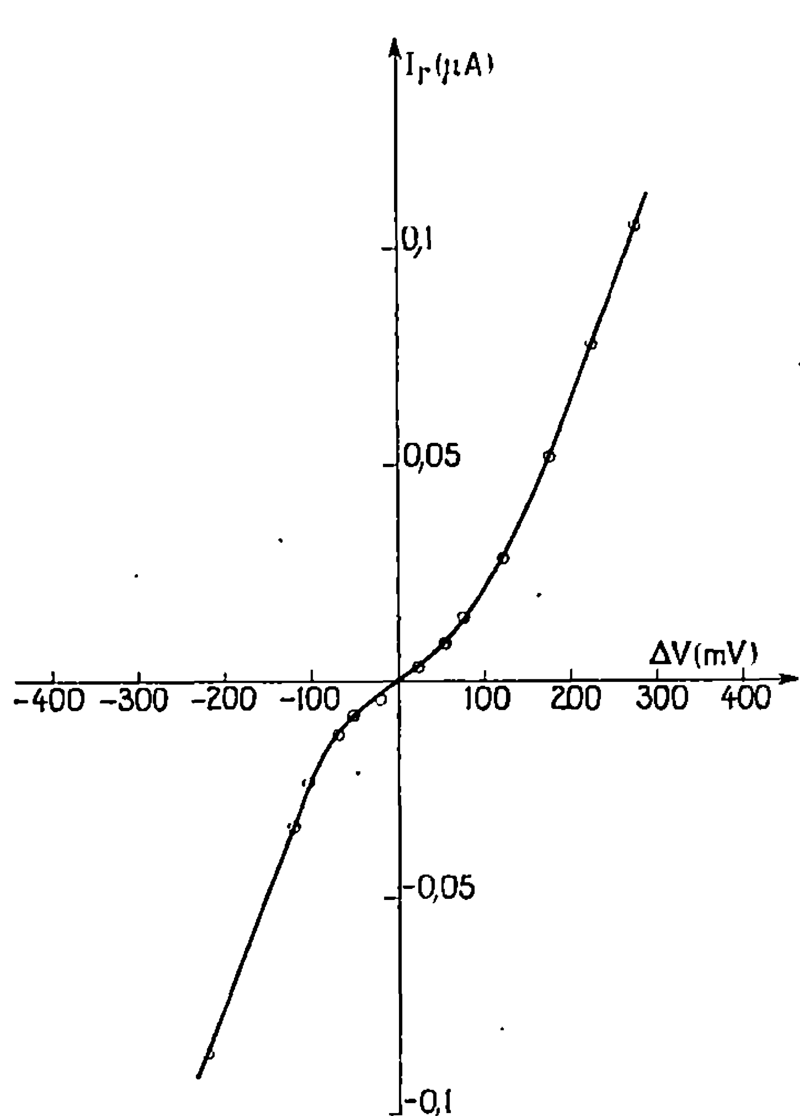
Le travail qui est résumé ici fait partie d'une étude d'ensemble des propriétés électrochimiques des interfaces entre solution aqueuse et solution organique, entreprise en étroite collaboration entre Mmes M. Dupeyrat et J. Michel (Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris), et les signataires de la présente Note. Le phénomène *d'électro-adsorption*, plus spécialement étudié auprès de Mme Dupeyrat, est une manifestation particulière des propriétés plus générales de ces interfaces [(1) à (5)].

Les systèmes étudiés ici comportent une surface de séparation entre une solution aqueuse de KCl (10^{-3} M) et une solution dans le nitrobenzène (5.10^{-4} M) d'un sel dont *les deux ions* R^+, R'^- présentent une grande affinité pour ce solvant, tel que : dodécyl-sulfate de dodécyl-triméthyl-ammonium, picrates de dodécyl-, tétradécyl-, hexadécyl-triméthyl-ammonium. Ces sels, aux concentrations utilisées, sont complètement dissociés dans le nitrobenzène. A l'équilibre de partage, KCl est pratiquement localisé dans la phase aqueuse, le sel organique dans la phase nitrobenzène.

Un travail préliminaire a porté sur des systèmes constitués par une solution organique d'un sel $R^+ R'^-$ interposée entre deux solutions aqueuses de KCl, parcourus par un courant électrique d'intensité imposée traversant les deux interfaces; ce travail nous a permis de retrouver des phénomènes de « charge » électrique du système, puis de lente « décharge » après interruption du courant (phénomènes aperçus autrefois par J. Guastalla et étudiés ultérieurement par M. Dupeyrat et J. Michel); de constater des dissymétries avec la polarité et d'attribuer à la formation de couches doubles sous contrainte électrique l'essentiel des faits observés.

Ce travail nous a incités à opérer, non plus à intensité imposée, mais à d. d. p. constante, et sur des systèmes ne présentant *qu'une seule* interface polarisable.

Les deux solutions (solution dans le nitrobenzène : 5 cm^3; solution aqueuse : 2 cm^3) sont superposées dans un tube en U (diamètre inté-



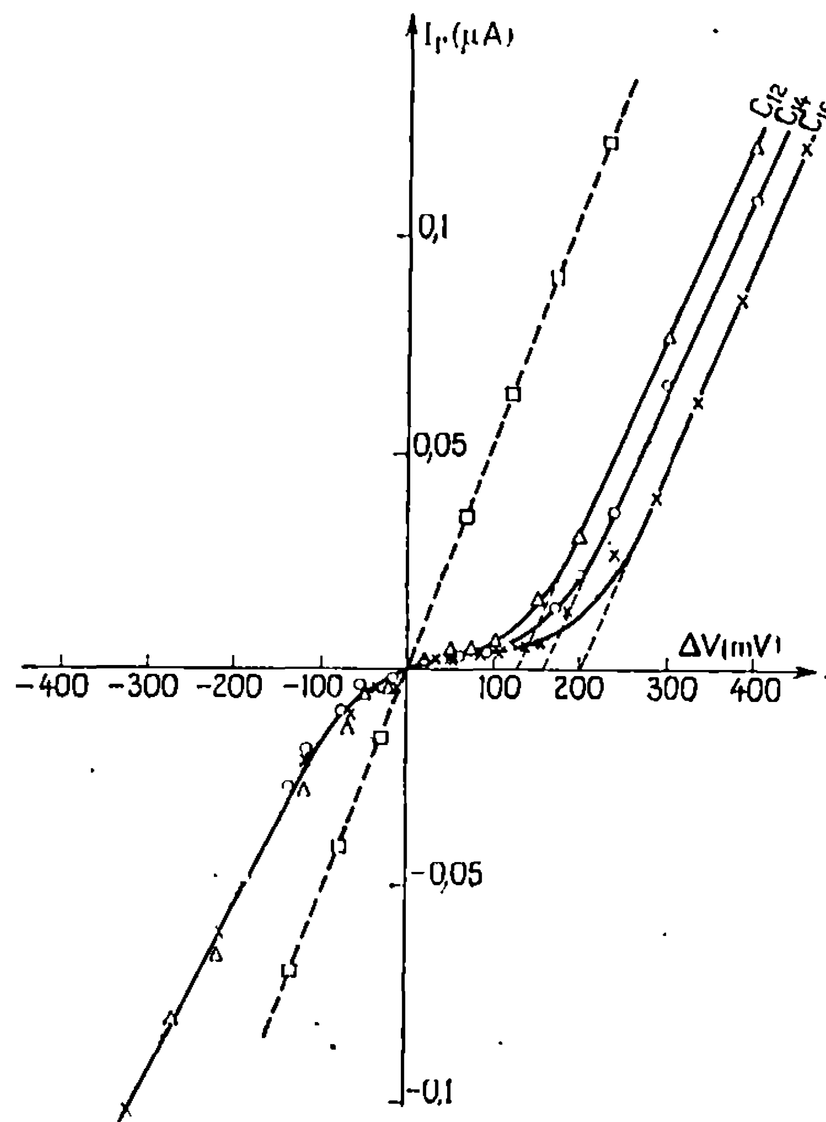


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Solution aqueuse KCl 10^{-3} M.
Solution dans le nitrobenzène :
dodécyl-sulfate de dodécyl-triméthyl-ammonium 5.10^{-4} M.

Fig. 2. — Solution aqueuse KCl 10^{-3} M.
Solution dans le nitrobenzène :

Δ	Picrate	de dodécyl-triméthyl-ammonium	5.10^{-4} M.
○	»	de tétradécyl-triméthyl-ammonium	
×	»	d'hexadécyl-triméthyl-ammonium	
□	Chlorure	d'hexadécyl-triméthyl-ammonium	

rieur : 0,8 cm). Des électrodes sont mises respectivement au contact de la phase aqueuse et de la phase organique. Ces électrodes sont pratiquement réversibles vis-à-vis de la phase correspondante; en ce qui concerne la phase aqueuse, on utilise une électrode Ag-AgCl; l'électrode pratiquement réversible vis-à-vis de la phase organique est une électrode complexe constituée par une électrode Ag-AgCl plongée dans une solution aqueuse

du chlorure du cation organique en solution dans le nitrobenzène ([6]); on s'est assuré lors de mesures préliminaires que l'interface entre cette solution aqueuse et la solution dans le nitrobenzène, qui contiennent un ion commun, n'était pas polarisable dans les conditions des expériences qui vont être décrites. Dans ces conditions, les phénomènes de « bloquage » attendus ne pourront avoir pour siège que l'interface entre la solution organique et la solution aqueuse de KCl, qui ne contiennent pas d'ion commun.

On applique aux électrodes une d. d. p. $\Delta V'$ connue et constante lors d'une mesure (comme le système possède une f. é. m. propre ΔV_0, la variable qu'on utilisera est $\Delta V = \Delta V' - \Delta V_0$). Pour une valeur donnée de ΔV, on mesure en fonction du temps l'intensité du courant qui traverse le système. L'intensité à l'instant où l'on applique la d. d. p. est égale à celle qu'on peut calculer à partir de la somme des résistances des colonnes liquides; elle décroît avec le temps et se stabilise pratiquement sur une valeur I_r, après un temps parfois très long (de l'ordre de l'heure lorsque ΔV ne dépasse pas quelques centièmes de volts). On répète la mesure pour diverses valeurs positives et négatives de ΔV, puis on porte les valeurs de I_r en fonction de ΔV. On obtient une courbe en S. Pour des valeurs élevées de ΔV, positives et négatives, la variation de I_r avec ΔV tend à devenir linéaire. Les courbes sont analogues à des courbes de surtension (*fig.* 1 et 2).

La courbe est à peu près symétrique si le corps en solution dans le nitrobenzène est le dodécyl-sulfate de dodécyl-triméthyl-ammonium (5.10^{-4} M) (*fig.* 1).

La figure 2 représente (en traits pleins) les courbes relatives aux picrates de dodécyl-, tétradécyl-, hexadécyl-triméthyl-ammonium en solution dans le nitrobenzène (5.10^{-4} M).

Soit ΔV_{extr} la valeur de la « surtension » maximale, obtenue par extrapolation à l'axe des abscisses d'une des portions linéaires de la courbe; attachons-nous aux valeurs de $\Delta V_{extr(+)}$ correspondant au sens du courant pour lequel les cations organiques tendent à migrer en direction de l'interface. Les valeurs de $\Delta V_{extr(+)}$ croissent avec la longueur de la chaîne du cation, de 35-40 mV (soit environ $1{,}25.10^{-4}$ u. é. s. C. G. S.) quand on passe d'un terme pair au terme pair suivant. Le produit de cette variation de ΔV_{extr} par la charge de l'ion est approximativement égal à 6.10^{-14} ergs.

On peut, d'autre part, à partir des coefficients de partage eau-nitrobenzène de sels d'alkyl-triméthyl-ammonium d'une série homologue, calculer les variations avec la longueur de la chaîne de la différence de potentiel chimique standard de l'ion entre nitrobenzène et eau : cette différence varie de 900 calories environ pour un allongement de $2\,CH_2$, soit, à l'échelle de la molécule, d'environ $6{,}3.10^{-14}$ ergs. On notera la concordance satisfaisante de cette valeur avec la valeur ci-dessus.

On a représenté sur la figure 2 (en pointillé) une courbe obtenue avec le chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium en solution (5.10^{-4} M) dans le nitrobenzène; l'ion Cl^- est commun à toutes les phases; on n'observe pas de surtension interfaciale, au moins dans les conditions de nos expériences (ΔV inférieur à 500 mV en valeur absolue).

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) J. Guastalla, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 470.
(2) J. Guastalla, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, 3, 1957, p. 112.
(3) M. Dupeyrat et J. Michel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1240.
(4) M. Blank, *J. Colloid Interf. Se.*, 22, 1966, p. 51.
(5) A. Watanabe, M. Matsumoto, H. Tamai et R. Gotoh, *Kolloid Z.*, 220, 1967, p. 152; 221, 1967, p. 47.
(6) C. Gavach, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 818.

(*Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S., route de Mende*, B. P. n° 1018, *Montpellier, Hérault.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Rôle des états triplets et de la diffusion dans l'évolution des forces électromotrices photochimiques rattachées aux effets dits photovoltaïques.* Note (*) de MM. Michel Andraud, Jean-Pierre Baratange, Mlle Annie Hélène et M. Félix-Jean Taboury, présentée par M. Maurice Letort.

Un dispositif contrôlant la diffusion d'un électrolyte photosensible éclairé et l'addition d'un tampon à la quinhydrone permettent d'identifier les forces électromotrices photochimiques à des potentiels redox. Les effets dits « de Becquerel » et « de masse » sont dûs à deux mécanismes voisins mettant en jeu, l'un et l'autre, un état triplet excité de la substance photosensible.

Les phénomènes photovoltaïques prennent naissance lorsqu'on éclaire un électrolyte coloré convenable au voisinage d'une électrode de platine. On sait que les forces électromotrices enregistrées sont rapidement amorties par la moindre consommation d'énergie en raison de faibles quantités de matières engagées. On sait aussi que leur détection est de ce fait du ressort de l'électrométrie.

On distingue deux effets différents selon que l'on éclaire l'électrode ou le liquide avoisinant, ce sont les effets dits « de Becquerel » et « de masse ».

Pour électrode de référence on peut utiliser toute électrode classique. Nous avons employé une électrode de référence au calomel; elle nous a permis d'atteindre rapidement des potentiels stables lors de la mise en circuit de la pile. On obtient des phénomènes différents suivant la substance photosensible et suivant le pH du milieu.

Grumbach ([1]) a étudié la fluorescéine en milieu basique, Taboury ([2]) la fluorescéine en milieu acide, Andraud ([3]) le diacétyle en milieu acide et basique.

Nous avons repris cette question en cherchant à préciser le rôle du premier état triplet photoexcité de la substance active et le rôle de la diffusion des complexes que donnent les molécules en cet état. La substance photosensible mise en solution est le diacétyle.

L'électrode est un fil de platine scellé dans du verre, elle constitue donc une sonde à potentiel redox. Une ampoule (1) de faible volume (0,5 cm^3) entoure cette électrode. Elle est prolongée par une deuxième ampoule identique (2). Une communication est établie entre ces deux ampoules par un tube étroit (*a*). Un tube analogue (*b*) prolonge la deuxième ampoule. Enfin, un tube de remplissage (*r*) est soudé à la première. Une seringue munie de butées, reliée à *r*, permet de déplacer le liquide d'une ampoule dans l'autre par variation de pression.

L'ensemble étant immergé dans l'électrolyte sensible, les ampoules remplies, on peut éclairer soit l'une, soit l'autre, des deux ampoules. On attend :

— avec l'éclairement de 1, l'effet Becquerel;

— avec l'éclairement de 2, l'effet de masse,

avec leurs signes et leurs cinétiques particulières.

L'éclairement de 1 produit bien l'effet Becquerel; par contre, l'éclairement de 2 ne produit rien, alors que l'éclairement du liquide situé au même endroit, en l'absence de l'étranglement (*a*), aurait produit un photopotentiel avec un certain retard. L'explication est simple : la chaîne électrochimique ne peut enregistrer aucune modification de la nature du liquide en 2 en raison de la situation centrale de 2.

En l'absence d'ampoule le liquide photoexcité pouvait atteindre l'électrode. La diffusion est ici pratiquement annulée.

Transférant le liquide photoexcité de 2 en 1 au voisinage de l'électrode on enregistre une baisse de potentiel permanente et stable, en l'absence d'éclairement; celle-ci est annulée par un nouveau transfert de 1 en 2, cas *A*, pH 8.

La conclusion est double :

1° l'éclairement produit une baisse de potentiel redox, stable après cessation de l'éclairement;

2° l'effet de masse correspond à la diffusion des molécules photoexcitées vers l'électrode, il est dû à un photopotentiel rédox.

Poursuivant l'analyse du phénomène par l'emploi de canaux *a* et *b* de diamètres très variables on prouve aisément que l'évolution de ces potentiels est due à une double diffusion,

— l'une dirigée de 2 vers l'électrode;

— l'autre dirigée de 2 vers la masse de l'électrolyte.

Ces essais dérivent immédiatement d'une observation fondamentale due à Grumbach ([4]) et selon laquelle une goutte de solution identique à celle contenue dans la cellule et préalablement éclairée, provoque une baisse de potentiel lorsqu'elle est introduite au voisinage de l'électrode avec un compte-gouttes.

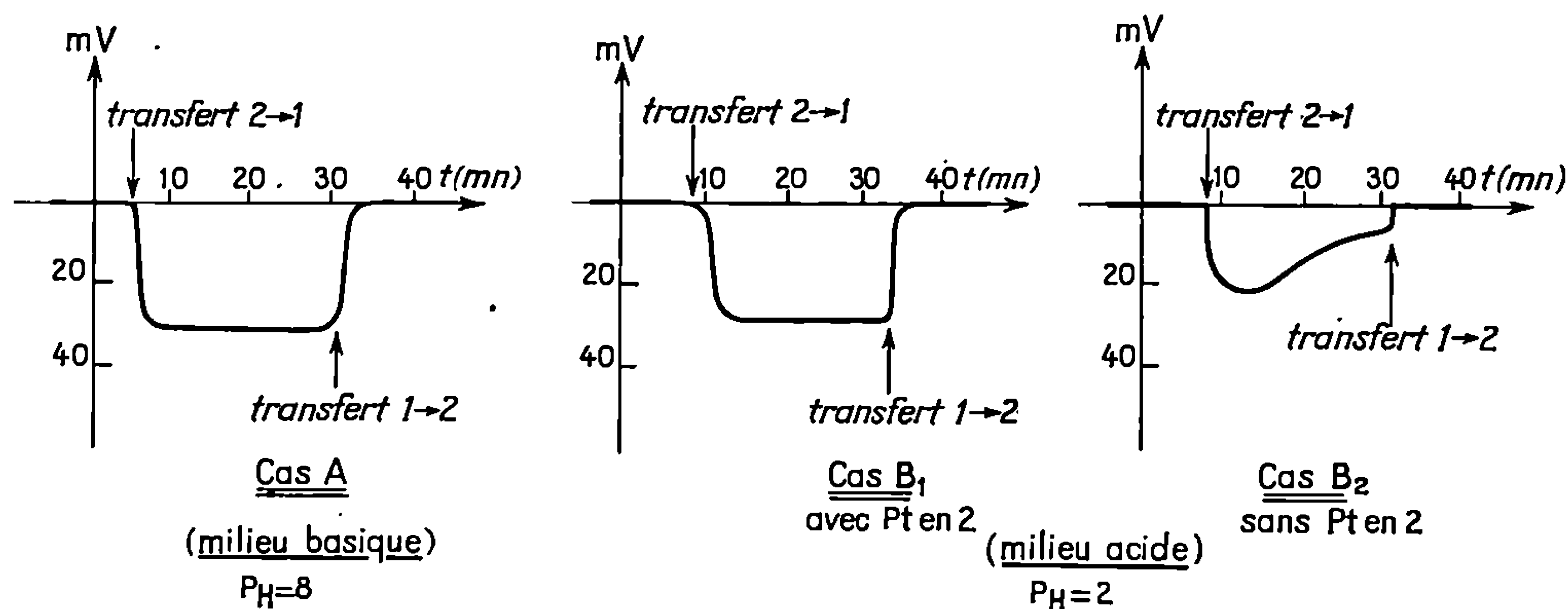
Ce montage permet en outre une analyse nouvelle du phénomène de Becquerel en milieu acide pH 2. Pour cela l'ampoule 2 est munie d'une électrode de platine en forme de spirale. L'éclairement de l'ampoule 2, c'est-à-dire du liquide photosensible en présence de platine, produit une élévation de potentiel de ce fil, caractéristique du phénomène de Becquerel.

Le transfert du liquide 2 en 1 provoque une baisse de potentiel de la sonde 1 en l'absence de lumière et qui est, comme dans le cas précédent, permanente et stable, cas B_1.

Par contre, si l'on fait un expérience identique avec une ampoule 2 ne contenant pas de platine, on provoque, par transfert, une baisse de

potentiel de la sonde 1, mais cette variation est temporaire à l'encontre de la précédente, cas B_2.

On a donc les résultats suivants pour les potentiels de transfert :



Les potentiels du cas A sont annulés par la suppression de l'oxygène moléculaire dissous et par la présence d'un tampon redox.

Les potentiels du cas B_1 sont insensibles à la suppression de l'oxygène mais disparaissent par l'addition d'un tampon redox. On les interprète, conformément aux propositions de l'un de nous (3), comme représentant, l'un et l'autre, une baisse de potentiel redox, d'origines différentes mais reposant cependant sur une cause commune : l'existence de molécules photoexcitées en un état triplet.

Dans le cas A, celles-ci se complexeraient à l'oxygène moléculaire en donnant une structure stable.

Dans le cas B_1, celles-ci se complexeraient avec des électrons empruntés au platine de l'électrode de l'ampoule 2 en donnant également un édifice stable (5).

Dans le cas B_2, il y a disparition de la variation de potentiel par addition de quinhydrone. La molécule de diacétyle photoexcitée doit se complexer avec l'oxygène dissous sans donner un édifice stable comme en milieu basique.

Ces essais suggèrent un mécanisme d'action catalytique du platine dans le cas B_1.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) A. Grumbach, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 623.
(2) F. J. Taboury, *Ann. Phys.*, 15-16, 1941, p. 316.
(3) M. Andraud, Mémoire pour une *Thèse de* 3e *cycle*, Poitiers.
(4) A. Grumbach, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 88.
(5) P. J. Hillson et Sir E. Rideal, *Proc. Roy. Soc. London*, 216, 1953, p. 458.

(*Laboratoire de Chimie V, Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur Pineau, Poitiers, Vienne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Une méthode d'attaque électrolytique du fer et des aciers à bas carbone pour la mise en évidence de certaines caractéristiques structurales.* Note (*) de MM. **Claude Bathias** et **Ernest Rideau**, présentée par M. Paul Bastien.

La méthode du tampon mise au point par Jacquet [1] pour le polissage électrolytique des matériaux métalliques a été appliquée à l'attaque anodique du fer et des aciers à bas carbone pour révéler certaines caractéristiques structurales liées aux dislocations. Les conditions les plus favorables pour cette attaque sont décrites, ainsi que quelques-uns des résultats obtenus.

Diverses méthodes ont été proposées pour révéler les caractéristiques structurales liées aux dislocations dans les fers et les alliages ferreux [[2], [3]]. Elles font appel soit à des attaques chimiques ou électrochimiques soit à des attaques thermiques des échantillons.

La plupart de ces méthodes nécessitent toutefois une mise en condition du métal ou de l'alliage, ou imposent une mise en œuvre (ou un appareillage) plus ou moins complexe.

Il nous a paru intéressant, dans ces conditions, de rechercher un procédé de mise en évidence des configurations des dislocations dans les fers et les aciers à bas carbone qui soit d'application sûre et simple. Le procédé retenu, à la suite de plusieurs tentatives, est celui de l'attaque anodique au tampon déjà préconisée par Jacquet pour les alliages cuivreux [4], le chrome [5] et l'aluminium [6].

Les échantillons sont d'abord polis électrolytiquement au tampon en bain acétoperchlorique sous une tension à vide de l'ordre de 35 V. Lorsque le polissage est jugé satisfaisant l'attaque est effectuée avec l'électrolyte de polissage, simplement en abaissant la tension à vide affichée entre les électrodes à une valeur comprise entre 3 et 6 V. Sa durée ne doit pas excéder 20 s environ.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un électrolyte acétoperchlorique à 45 % d'acide acétique, 10 % d'acide perchlorique et 45 % de butylcellosolve [7]. Cette composition n'est toutefois pas critique. Les conditions électriques ne sont pas également très critiques. Il y a lieu de noter cependant qu'une attaque sous tension fixe ne révèle les caractères structuraux que dans ceux des grains dont la surface de coupe est favorablement orientée. Pour obtenir une attaque généralisée, il est recommandé de faire varier continûment la tension depuis 3 V jusqu'à 4,5 V en cours d'attaque.

Quelques précautions simples sont à prendre pour obtenir des résultats satisfaisants :

L'attaque doit suivre immédiatement le polissage. Le rinçage et le séchage des surfaces sont à proscrire entre les deux opérations.

Examens en constrate interférentiel à deux ondes polarisées.



Fig. 1. (G × 1600.)



Fig. 2. (G × 1600.)



Fig. 3. (G × 1600.)



Fig. 4. (G × 1600.)

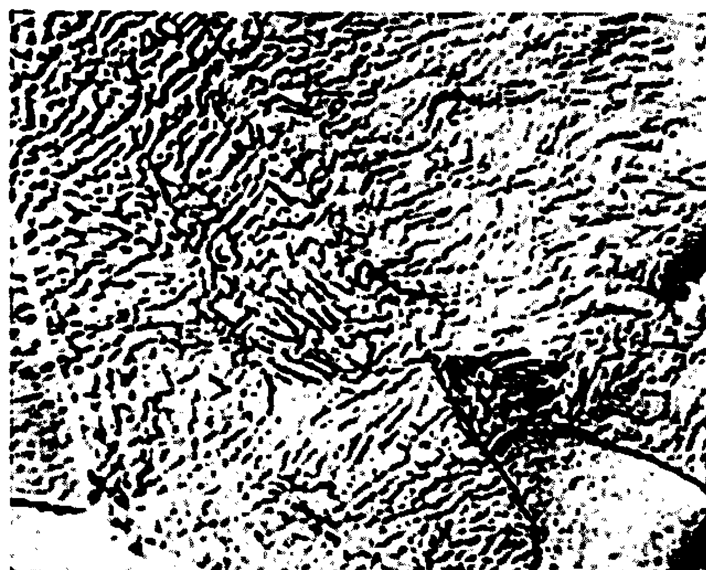


Fig. 5. (G × 1600.)



Fig. 6. (G × 1600.)

Cette attaque doit être effectuée exclusivement par l'intermédiaire du ménisque de la goutte d'électrolyte, qui peut être déplacé d'un mouvement lent, le cas échéant, pour l'attaque de grandes surfaces. L'application

directe du tampon sur l'échantillon entraîne un gravage des surfaces et provoque le dépôt d'une pellicule difficile à éliminer par la suite.

Les figures 1 à 5 illustrent les possibilités de la méthode pour la mise en évidence des lignes de déformation, des sous-joints de polygonisation et des structures cellulaires de fatigue, dans les fers et les aciers à bas carbone.

La micrographie de la figure 1 a été prise sur une éprouvette de traction en fer Armco recuit, après allongement de 2 %. Les lignes de déformation formées par traction, qui avaient été effacées au préalable par polissage, sont nettement révélées par l'attaque anodique.

La figure 2 montre des sous-joints de polygonisation révélés dans un acier à 0,2 % de carbone et 0,50 % de manganèse.

Les figures 3 et 4 sont relatives à une éprouvette en acier de même nuance rompue par fatigue. On observe bien après attaque les réseaux cellulaires des dislocations dans les couches sous-jacentes à la cassure.

Enfin la figure 5 concerne une éprouvette en acier à 0,40 % de carbone et 0,80 % de manganèse, rompue par fatigue. Là encore, le réseau cellulaire des dislocations sous-jacent à la cassure est bien révélé. A titre de comparaison la figure 6 donne une micrographie prise sur la même éprouvette dans les mêmes régions, après attaque au réactif de Fry, selon le procédé préconisé par P. D. Gorsuch (2). Bien que plus compliquée cette attaque ne donne pas de meilleurs résultats.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 243, 1966, p. 2068.

(2) P. D. Gorsuch, *Dislocation etch pits in α iron single crystals*, Contrat n° AF-33 (616)-6181, Project 7021, Task 70-627, mai 1961. Aeronautical Research Laboratory, Wright, Patterson Air Force Base, Ohio.

(3) E. Schmidtmann, H. F. Kläner et H. Schenck, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 32, n° 11, 1961, p. 769-778.

(4) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1248.

(5) P. A. Jacquet et C. W. Weawer, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1328.

(6) P. A. Jacquet, *La Recherche aéronautique*, n° 60, 1957, p. 57.

(7) Éther monobutylique de l'éthylèneglycol.

(*Laboratoire de Physique des Métaux, 8, boulevard Victor, Paris, 15e.*)

PHOTOCHIMIE. — *Photodissociation infrarouge du chlorure d'éthyle.* Note (*) de MM. **Henri Brunet** et **François Voignier**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a obtenu, à basse température, la dissociation rapide du chlorure d'éthyle en éthylène et en acide chlorhydrique en excitant le gaz par le rayonnement à 10,53 μ d'un laser à CO_2. L'énergie électromagnétique du rayonnement laser est absorbée sous forme d'énergie vibrationnelle par le mode de vibration associé à la déformation de la liaison C—C. D'autres modes sont aussi faiblement excités par suite du transfert d'énergie par collisions. La pression de chlorure d'éthyle est de 250 torr et la densité d'énergie du faisceau laser (raie P 14) est voisine de 100 W/cm^2.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'il était possible de peupler fortement les premiers niveaux vibrationnels de l'hexafluorure de soufre en soumettant le gaz au rayonnement infrarouge d'un laser à CO_2. SF_6 présentant une très faible réactivité chimique, même sur SO_3, nous n'avons pas pu montrer que sa réactivité était modifiée par l'excitation vibrationnelle. Nous avons alors cherché un corps chimiquement plus réactif que SF_6, présentant une bande d'absorption vers 10,6 μ et nous avons étudié la dissociation du chlorure d'éthyle.

Nous avons constaté que C_2H_5Cl fortement excité se décompose en quelques minutes à 50-60°C. Ce résultat est à comparer à la dissociation thermique qui se produit à partir de 400°C; elle est caractérisée par un taux de décomposition de 24 % obtenu en 57 mn à 438°C [2].

Le chlorure d'éthyle possède la symétrie C_s et présente 18 fréquences de vibration [3]. La vibration attribuée à la déformation de la liaison C—C se situe à 973 cm^{-1} et la bande fondamentale correspondante est assez intense. Sa structure rotationnelle, qui n'apparaît pas avec une résolution de 0,07 cm^{-1}, est théoriquement très compliquée.

Plusieurs raies laser ont été utilisées pour exciter le gaz et il apparaît que la raie P 14 à 949,44 cm^{-1}, quoique éloignée des maximums d'absorption des branches P, Q et R, est la plus efficace pour produire la dissociation. Ceci est probablement dû à l'existence vers 949 cm^{-1} d'une bande chaude. La séparation des branches P et R montre que la température rotationnelle du gaz exité est voisine de 70° C.

Les populations vibrationnelles créées par l'excitation laser ont été évaluées en utilisant la méthode décrite dans la Note précédente. Ces mesures ont été faites en utilisant une cuve en acier inoxydable à circulation d'eau, de 12 mm de diamètre intérieur et de 3 cm de longueur fermée par des fenêtres en NaCl. Le rayonnement laser a une puissance de 10 W et son diamètre est de 4 mm environ.

Nous avons comparé l'absorption du gaz excité et non excité pour les bandes à 972, 1287 et 2 983 cm^{-1}.

Au sommet de la branche R, à 983 cm^{-1}, le chlorure d'éthyle (P = 250 torr, L = 1,5 cm) présente une absorption de 67 % qui s'abaisse à 45 % lorsque le gaz est excité par la raie P 14. Ceci montre clairement que la différence de population N_0-N_1 de la transition diminue par suite du dépeuplement du niveau fondamental et du peuplement du premier niveau excité. Des mesures analogues faites sur la bande à 1287 et 2 983 cm^{-1} nous ont montré que le niveau fondamental a une population de l'ordre de 0,7 N_0^0 et que le premier niveau excité a une population voisine de 0,2 N_0^0 (on désigne par N_0^0 la population du niveau fondamental à 300°K, en l'absence d'excitation).

En chauffant la cellule d'absorption à 50°C, la dissociation du chlorure d'éthyle est très rapide et se produit en 1 mn d'excitation. On obtient alors un taux de dissociation nettement supérieur à celui obtenu en chauffant le gaz à 400°C pendant 1 h 30 mn. En utilisant une cellule non thermostatée, la dissociation apparaît lorsque la température de la cellule atteint 50°C, ce qui se produit après 30 à 40 mn d'excitation. Ce phénomène n'a pu être encore expliqué de façon satisfaisante. L'éthylène formé est mis en évidence par sa forte bande à 10,5 μ et HCl par son spectre de rotation-vibration à 3,4 μ. En plus, de C_2H_4 et de HCl, on constate la formation d'un corps présentant une bande d'absorption intense à 720 cm^{-1}, fréquence caractéristique d'une liaison C—Cl. On note que ce corps n'est pas obtenu lors de la dissociation thermique et qu'il est dû à la réaction de l'éthylène excité sur HCl.

Nous avons vérifié, en effet, que le mélange HCl + C_2H_4 excité par la raie P 14, donnait lieu à la formation de chlorure d'éthyle et de ce dérivé chloré non identifié.

Les théories ([4]) des réactions unimoléculaires (Kassel, Landau, Slater, etc.) supposent que l'énergie d'activation de la molécule est sous forme d'énergie vibrationnelle. Elles supposent de plus, qu'une partie bien définie de cette énergie est concentrée dans le mode de vibration associé à la liaison qui sera rompue de la dissociation. La théorie de Slater impose de plus une condition d'amplitude de vibration, celle-ci devant être supérieure à une certaine valeur dite amplitude critique.

Dans nos expériences, l'énergie vibrationnelle est concentrée dans le mode associé à la liaison C—C et l'amplitude de vibration des atomes de carbone est certainement très importante. On voit donc que les théories précédentes permettent d'expliquer la dissociation du chlorure d'éthyle par le rayonnement laser.

On doit cependant remarquer que ces théories ont été établies en supposant le gaz en équilibre de Boltzmann, ce qui n'est pas le cas lorsque celui-ci absorbe le rayonnement laser. Une autre théorie ([5]) est basée

sur l'hypothèse que la distribution des densités de charge dont dépend la réactivité chimique, est liée aux vibrations moléculaires. Le modèle proposé par Duchesne ([5]) pour expliquer l'influence de certaines vibrations sur les réactions d'addition de C_2H_4 permet peut-être de rendre compte de la réaction $C_2H_4^* + HCl \rightarrow C_2H_5Cl$ que nous avons obtenue en excitant C_2H_4 par la raie P 14.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) H. Brunet, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 1721.

([2]) D. H. R. Barton et K. E. Howlett, *J. Chem. Soc.*, 155, 1949, p. 165.

([3]) L. Y. Liang et J. R. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1293.

([4]) V. N. Kondratev, *Chemical Kinetics of Gas Reactions*, Pergamon Press, Paris, 1964, p. 283-302.

([5]) J. Duchesne, *Acad. Roy. de Belgique, Bulletin de la classe des Sciences*, 5e série, 38, 1952.

(Centre de Recherches de la C. G. E., Département Recherches physiques de base, route de Nozay, Marcoussis, Essonne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouvelle méthode de mesure des constantes de transfert en polymérisation.* Note (*) de MM. **Jean Guillot** et **Alain Guyot**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les courbes cinétiques de consommation du monomère et de l'agent de transfert, sont déterminées au moyen de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du milieu réactionnel contenant un étalon interne de concentration convenable. La constante de transfert peut, alors, être mesurée directement à partir des vitesses de consommation.

La mesure de la constante de transfert C_A d'un agent de transfert est le plus souvent effectuée indirectement à partir de la masse moléculaire moyenne en nombre, car l'effet essentiel du transfert est de limiter la masse moléculaire. Cette méthode a de nombreux inconvénients : les mesures des moyennes en nombre des masses moléculaires sont relativement peu précises, plusieurs expériences sont nécessaires dans lesquelles il convient de limiter le taux de conversion à une valeur suffisamment faible pour que les concentrations initiales puissent être utilisées.

Dans le cas où l'agent de transfert est un mercaptan, il existe des méthodes particulières, comme celle proposée par Kolthoff [1] (titrage ampérométrique), ou celle plus précise proposée par Walling [2], qui consiste à utiliser un mercaptan marqué au ^{35}S. Ces méthodes comportent, néanmoins, une partie des inconvénients de la méthode générale.

La méthode que nous proposons consiste à analyser par chromatographie en phase gazeuse des prélèvements effectués au sein même du milieu réactionnel dans lequel on a introduit un composé inerte servant d'étalon interne. Nous avons déjà mis en œuvre une méthode analogue pour étudier les cinétiques de polymérisation [3] et de copolymérisation [4]. La même technique peut être utilisée ici, et il est possible d'obtenir simultanément la courbe de conversion du monomère (M) et la courbe de consommation de l'agent de transfert (A).

Cette méthode a été appliquée à l'étude de la polymérisation radicalaire du styrène en présence de *n*-butyl-mercaptan, dans les conditions expérimentales suivantes :

Le réacteur (500 ml) est chargé, sous azote, avec 240 g de toluène, 93,8 g de styrène et 0,222 g de *n*-butyl-mercaptan. La température est portée à 60°C, puis 0,800 g de azobisisobutyronitrile sont ajoutés. Les prélèvements sont conservés à 0°, dans des tubes étanches et analysés avec un chromatographe « F et M 810 » à détecteur à ionisation de flamme. La colonne a 5,0 m de long (diamètre intérieur : 2 mm) et elle est remplie de « chromosorb W » (60/80 mesh) imprégné à 10 % par de l'huile silicone « S. E. 30 ». La température est égale à 110°C. La surface sous les pics est mesurée à l'aide d'un intégrateur électronique « Aérograph 471 ». Le toluène sert d'étalon interne (toutefois, pour suivre la consommation du mercaptan on a aussi utilisé une impureté du toluène, non consommée et de concentration voisine). Des prélèvements plus importants ont permis de déterminer le poids et la masse moléculaire du polymère formé (osmométrie et chromatographie sur gel perméable).

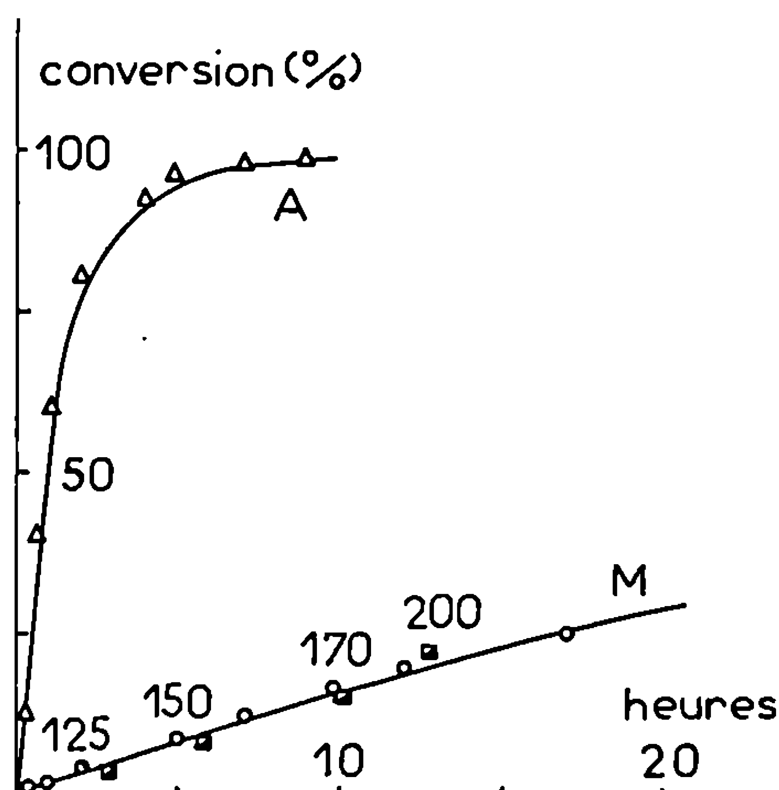


Fig. 1. — Courbes cinétiques de consommation du styrène (M) et du *n*-butyl-mercaptan (A).
Prélèvements et degrés de polymérisation moyens en nombre (osmométrie).

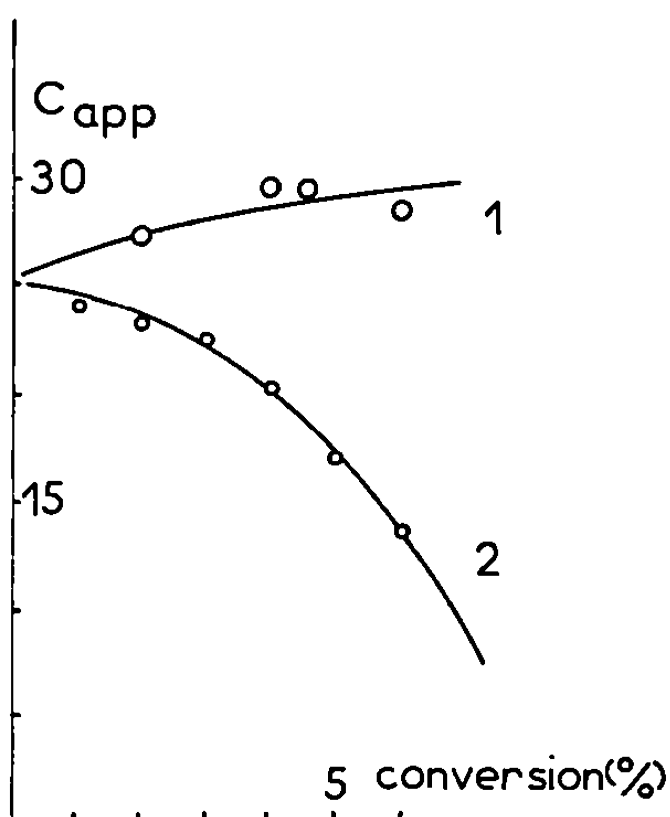


Fig. 2. — Constante de transfert apparente en fonction du taux de conversion :
1, d'après l'équation $dA/dM = C_A\,(A/M)$;
2, d'après la méthode classique.

Les résultats de l'étude cinétique sont reportés sur la figure 1 (où l'on a noté aussi les degrés de polymérisation des polymères prélevés). Les courbes peuvent être utilisées pour déterminer directement la constante de transfert C_A en utilisant l'équation $dA/dM = C_A\,(A/M)$.

La valeur obtenue, $C_A = 25 \pm 2$, est un peu plus élevée que celle admise ($C_A = 22$) et trouvée par Walling. Cependant, dans la méthode de Walling, on remplace le rapport des vitesses de consommation par le rapport des consommations à des conversions plus ou moins élevées.

Or ceci conduit à obtenir la courbe 2 de la figure 2; l'application correcte de cette équation conduit à la courbe 1 où l'erreur expérimentale est assez importante.

Sur la figure 1, on remarque, en outre, que le mercaptan est presque totalement consommé pour un taux de conversion de 15 %. Le polymère formé ensuite ne doit donc pratiquement pas différer d'un polymère obtenu sans agent de transfert. Cet effet a été vérifié par chromatographie sur gel perméable sur des prélèvements effectués à 16, 21 et 35 % de conversion. La modification de la distribution montre l'importance de plus en plus grande des molécules de plus hauts poids moléculaires.

(*) Séance du 1er avril 1968.

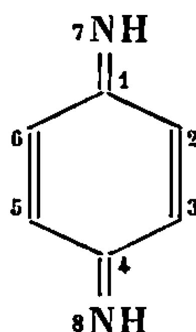
(1) I. M. KOLTHOFF et W. E. HARRIS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 161.
(2) W. Y. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2059.
(3) A. GUYOT et J. GUILLOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3665.
(4) A. GUYOT et J. GUILLOT, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1434.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.*,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique du spectre et de la structure électroniques de la p-benzoquinone diimine.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre des travaux théoriques entrepris sur les composés à structure paraquinonique, nous avons appliqué la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [([1]), ([2])] à l'étude du spectre électronique de la *p*-benzoquinone diimine (cf. *fig.*) dont le système conjugué constitue, avec ceux de la *p*-benzoquinone et du *p*-xylylène, une série isoélectronique particulièrement homogène.

A notre connaissance, cette molécule, encore très mal connue, n'a jamais fait l'objet de déterminations structurales; aussi, dans un premier stade, avons-nous tenté d'évaluer la longueur des diverses liaisons chimiques, par application de la méthode empirique proposée précédemment [([3]), ([4])] et dont la validité a déjà pu être montrée [([4]), ([5])]. Cette étude préalable nous a en fait conduit à retenir deux modèles géométriques ne différant que par la longueur des liaisons simples de la molécule.



Molécule plane de symétrie D_{2h}

$$d_{12} = \begin{cases} 1{,}47\ \text{Å} & \text{(calcul I)}, \\ 1{,}48\ \text{Å} & \text{(calcul II)}; \end{cases}$$

$$d_{23} = 1{,}36\ \text{Å}, \qquad d_{17} = 1{,}30\ \text{Å}$$

(angle 6-1-2 = 120°).

Ces distances interatomiques sont en accord satisfaisant, en particulier dans le cas du calcul II, avec celles que l'on peut déduire des indices de liaison autocohérents calculés pour l'état fondamental du système π; on obtient en effet, dans ces conditions ([4]) :

Calcul I :

$$d_{12} = 1{,}478\ \text{Å}, \qquad d_{23} = 1{,}359\ \text{Å}, \qquad d_{17} = 1{,}299\ \text{Å};$$

Calcul II :

$$d_{12} = 1{,}481\ \text{Å}, \qquad d_{23} = 1{,}359\ \text{Å}, \qquad d_{17} = 1{,}298\ \text{Å}.$$

Le spectre électronique de cette molécule a donc été calculé, dans chacune de ces hypothèses géométriques, par la méthode de Pariser-Parr-Pople, en tenant, de plus, systématiquement compte, suivant Leroy [5], des modifications dues à la non-uniformité des distributions de charges, selon les relations

$$Z_C = 3,60 - 0,35\,P_C, \qquad Z_N = 4,25 - 0,35\,P_N,$$
$$W_C = -11,16\,Z_C/3,25, \qquad W_N = -14,12\,Z_N/3,90;$$
$$\gamma_{XX} = (XX\,|\,XX) = 3,02476\,Z_X.$$

Les intégrales de cœur associées aux liaisons carbonées ont été calculées à partir de la relation précédemment explicitée [3]

$$\beta^c_{CC} = -2\,423\,\exp(-4,96\,d_{CC})$$

et celle associée à la liaison extracyclique C=N ($d_{CN} = 1,30$ Å) a été prise égale à $-2,17$ eV, comme pour l'étude des oximes de la *p*-benzoquinone [4].

Comme pour les calculs précédents, la contribution des intégrales de pénétration à la valeur des éléments diagonaux de la matrice du champ autocohérent a été supposée constante.

Enfin, les fonctions d'onde associées aux états excités du système π de cette molécule ont été améliorées en tenant compte de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées, singulets ou triplets, correspondantes.

Les tableaux I et II ci-après reproduisent, dans chacun des cas, les résultats obtenus pour les énergies et forces d'oscillateur associées aux diverses transitions $\pi \to \pi^*$ à partir des états électroniques de référence.

Un premier examen de ces résultats montre la faible influence du changement de géométrie; en effet, pour les calculs effectués, les forces d'oscillateur ne varient que peu et les énergies ne sont que faiblement affectées par la modification de la longueur des liaisons simples ($\Delta\Delta E < 0,2$ eV). Dans le cas de la *p*-benzoquinone, faisant de la sorte varier les éléments matriciels F_{pq} (p et q chimiquement liés), une conclusion similaire avait déjà pu être formulée [6].

Du point de vue théorique, le spectre d'absorption de la *p*-benzoquinone diimine ne devrait comporter, dans les régions expérimentalement accessibles en solution, qu'une bande très intense ($f = 1$, 1 C. G. S.), de symétrie $^1B_{2u} \to {}^1A_g$ que le calcul situe aux environs de 4,4-4,5 eV ($\sim$ 280 mμ). La transition interdite suivante, de symétrie $^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$, située à 4,7-4,8 eV ($\sim$ 260 mμ) ne serait que peu vraisemblablement détectable en raison de la proximité de la bande précédente. Enfin, jusqu'à 200 mμ, le calcul laisse prévoir l'existence de deux transitions interdites par symétrie.

TABLEAU I.

Spectre électronique de la p-benzoquinone diimine (calcul I).

État.	ΔE (eV).	f (C. G. S.).	État.	ΔE (eV).	f (C. G. S.).
^1A_g	0,000	Référence	^3A_g	–	–
	5,756	0		2,734	0,008
	6,086	0		6,061	0,632
	8,698	0		8,175	0,011
	10,345	0		10,338	0,002
$^1B_{1g}$	4,683	0	$^3B_{1g}$	3,648	0,005
	5,975	0		5,655	0,140
	8,676	0		7,935	0,004
	9,424	0		9,419	0,008
$^1B_{2u}$	4,421	1,096	$^3B_{2u}$	1,940	Référence
	6,584	0,013		4,329	0
	7,396	0,084		6,233	0
	7,544	0,989		7,331	0
	8,595	0,007		8,505	0
	11,217	0,034		11,069	0
$^1B_{3u}$	6,962	0,104	$^3B_{3u}$	6,738	0
	7,896	0,129		7,733	0

TABLEAU II.

Spectre électronique de la p-benzoquinone diimine (calcul II).

État.	ΔE (eV).	f (C. G. S.).	État.	ΔE (eV).	f (C. G. S.).
^1A_g	0,000	Référence	^3A_g	–	–
	5,778	0		2,737	0,007
	6,130	0		6,109	0,653
	8,582	0		8,086	0,013
	10,229	0		10,222	0,001
$^1B_{1g}$	4,780	0	$^3B_{1g}$	3,703	0,005
	6,051	0		5,726	0,126
	8,593	0		7,884	0,005
	9,353	0		9,348	0,008
$^1B_{2u}$	4,503	1,079	$^3B_{2u}$	2,051	Référence
	6,560	0,012		4,295	0
	7,384	1,041		6,243	0
	7,549	1,022		7,323	0
	8,560	0,009		8,480	0
	11,042	0,036		10,902	0
$^1B_{3u}$	6,924	0,099	$^3B_{3u}$	6,715	0
	7,882	0,113		7,737	0

En spectroscopie d'émission, dans la mesure où la présence de la paire libre de l'atome d'azote le permettrait, les éventuels phénomènes de luminescence seront essentiellement dus au retour $^1A_g \leftarrow {}^3B_{2u}$ correspondant à une énergie de l'ordre de 2 eV.

On peut constater que si le spectre théorique d'absorption de cette molécule se rapproche nettement de celui du *p*-xylylène [7] (il est pratiquement possible d'y retrouver une distinction en états plus et moins) il se différencie fortement de celui de la *p*-benzoquinone dont les spectres tant théorique qu'expérimental présentent les mêmes deux premières transitions électroniques dans un ordre d'apparition inverse [3].

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(2) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(3) C. Leibovici et J. Deschamps, *Theor. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 321.
(4) C. Leibovici et J. Deschamps, *Theor. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 157.
(5) G. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 73, 1964, p. 166.
(6) C. Leibovici, *Thèses*, Bordeaux, 1967.
(7) C. Leibovici, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 313.
(8) C. Leibovici et J. Deschamps, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5487.

(Laboratoire de Chimie physique,
Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches de Pau,
avenue Micouleau, Pau, Basses-Pyrénées.)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Liaisons covalentes et nombres quantiques.* Note (*) de M. **Albert Gosselin**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'attribution d'un seul rayon atomique λ (ou part de liaison) aux atomes liés par une covalence à 2 électrons, selon Pauling, se heurte au fait qu'il existe plusieurs longueurs de liaison simple entre 2 atomes déterminés.

Dans la deuxième période de Mendeleieff, par exemple, on peut constituer deux séries de rayons de covalence, l'une issue des liaisons du béryllium, et l'autre des liaisons les plus courtes du carbone, chaque série étant caractérisée par une valeur constante du produit $\lambda\sqrt{Z}$:

Z.	X—H.	Part H.	λ.	$\lambda\sqrt{Z}$.	X—H.	Part H.	λ.	$\lambda\sqrt{Z}$.
4 Be....	1,34	0,37	0,97	1,94	–	–	–	–
5 B.....	1,23	–	0,86	1,93	1,13	0,37	0,76	1,70
6 C.....	1,16	–	0,79	1,935	1,06	–	0,69	1,69
7 N.....	1,10	–	0,73	1,93	1,01	–	0,64	1,69
8 O.....	1,06	–	0,69	1,95	0,97	–	0,60	1,69
9 F.....	1,02	–	0,67	1,95	0,94	–	0,57	1,70

Si l'on rattache ces faits à l'état atomique fondamental, on voit que la série longue dépend des électrons *s* et la série courte des électrons *p*. D'où les deux lois suivantes :

1° Une longueur de liaison *l*, covalente à 2 électrons, peut être divisée en deux parts λ_1 et λ_2, chacune étant relative à un niveau fondamental habité de l'un des atomes liés.

2° Dans une même période, chaque valeur du produit $\lambda\sqrt{Z}$ caractérise un niveau fondamental habité.

On calculera les parts des atomes des autres périodes en utilisant, par exemple, les hydrures et les doublets, ce qui donne les courbes sup. $l = 0$ et $l = 1$ du diagramme ci-contre. On trouve que :

1° Les halogènes des doublets sont liés par *s* tandis que les doublets de la famille de l'oxygène contiennent une liaison simple par *p*. Dans O_2, il reste 2 électrons non appareillés.

2° Les constantes relatives aux atomes qui ne contiennent qu'un électron *s* sont les mêmes que celles des atomes contenant s^2, à l'intérieur d'une même période.

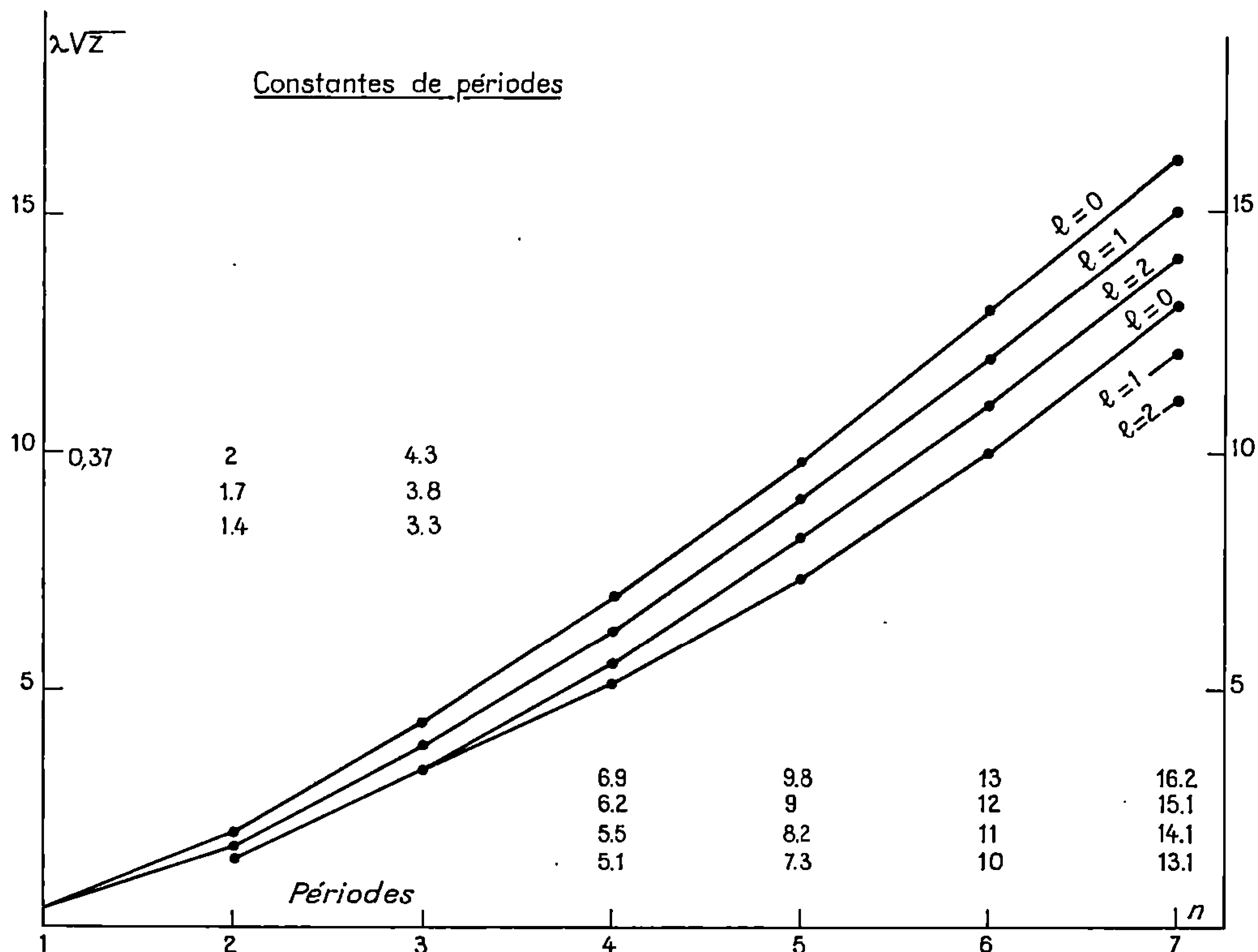
Exemples :

Cu....	1 électron *s*	part 1,28 Å	$1,28\sqrt{29} = 6,9$	niveau *s*
Zn.....	2 »	» 1,26 »	$1,26\sqrt{30} = 6,9$	2 fois *s*
Ag.....	1 »	» 1,44 »	$1,44\sqrt{47} = 10$	*s*
Sr.....	2 »	» 1,64 »	$1,64\sqrt{38} = 10,1$	2 fois *s*

C'est là une confirmation cruciale du fait que les longueurs des parts sont directement liées à l'état fondamental. En général, lorsque tous le
s

électrons externes d'un atome sont mobilisés, le nombre de liaisons de chaque niveau correspond encore au nombre d'électrons présents sur ce niveau dans l'état fondamental : ClF_3, IF_7, SF_6, $N_2F_6H_2$, en sont des exemples.

Configurations atomiques. — En partant des longueurs expérimentales, on peut remonter aux configurations atomiques; c'est la première voie régulière qui permette leur détermination systématique. On retrouve, en général, les configurations connues. Toutefois, on constate dans toutes



les périodes l'activité *s* de la sous-couche et, lorsque celle-ci est incomplète, une répartition un peu différente entre les niveaux *p* et *d*.

On sait que le niveau *s* de chaque couche électronique correspond à la part la plus longue et à l'énergie d'ionisation la plus faible. Lorsque deux couches sont superposées, le passage d'une couche à l'autre se fait par *p*, *d* ou *f* externe et *s* interne. Aussi rencontre-t-on de nombreuses liaisons par *s* interne dont les constantes sont données sur le diagramme par la courbe inférieure $l = 0$: cette courbe est l'enveloppe de celles relatives aux niveaux externes. On trouve que dans les 6e et 7e périodes ces constantes s_{int} sont celles de la même couche (O ou P) lorsqu'elle est externe. Dans les 3e et 4e périodes, les niveaux d_{ext} et s_{int} se rapprochent; ils sont confondus dans les 2e et 3e périodes.

Cette activité des électrons s internes est de nature à lever l'énigme des composés du bore qui ne peuvent s'expliquer avec 3 électrons : dans $Be(BH_4)^2$, par exemple, les 5 électrons des deux couches du bore sont mobilisés.

ÉNERGIES DES LIAISONS A 2 ÉLECTRONS. — 1° *Cas du carbone.* — En dehors des parts p (0,69) et s (0,79) du carbone on trouve des parts intercalaires équidistantes. Admettons que les énergies de ces parts sont également équidistantes :

C—C.	Parts C.	Énergies des parts.	Énergies de C—H.
1,58 Å.....	0,79	x	$x + 50,1$
1,54 ».....	0,77	$x - \Delta$	$x + 50,1 - \Delta$
1,50 ».....	0,75	$x - 2\Delta$	$x + 50,1 - 2\Delta$
1,46 ».....	0,73	$x - 3\Delta$	$x + 50,1 - 3\Delta$
1,42 ».....	0,71	$x - 4\Delta$	$x + 50,1 - 4\Delta$
1,38 ».....	0,69	$x - 5\Delta$	$x + 50,1 - 5\Delta$

Lorsqu'une liaison C—C s'établit avec départ de 2H et si aucun autre changement n'intervient, on obtient une équation en Δ où x s'élimine. Ainsi, le benzonitrile ou le phénylacétylène donnent $\Delta = 2{,}6$ kcal/mol pour 25° état gazeux.

Calculons les parts C :

				Considérons la série C=O :	
Données	CO........	1,13 Å	26,40 cal/mol	1,13 Å	y
	CO_2.......	1,16 »	94,05 »	1,16 »	$y - \Delta^0$
	CH_4.......	1,09 »	17,88 »	1,19 »	$y - 2\Delta^0$
	CH_2O......	1,22 »	26,5 (C—H : 1,08 Å)	1,22 »	$y - 3\Delta^0$
				1,25 »	$y - 4\Delta^0$

En tenant compte des valeurs diverses de C—H déduites de $\Delta = 2{,}6$, on obtient : atomisation C; — 73,3, $\Delta^0 = 16{,}025$; C—H, 1,08 : 24,1 et $x = 26{,}7$, ce qui permet de construire les échelles suivantes :

	Parts C.		Liaisons C—C.		Liaisons C—H.		Liaisons C=O.	
	0,69 Å	26,7 cal	1,38 Å	53,4 cal	1,06 Å	78,8 cal	1,13 Å	158,8 cal
	0,71 »	24,1 »	1,42 »	48,2 »	1,08 »	76,2 »	1,16 »	142,8 »
	0,73 »	21,5 »	1,46 »	43 »	1,10 »	73,6 »	1,19 »	126,8 »
	0,75 »	18,9 »	1,50 »	37,8 »	1,12 »	71 »	1,22 »	110,8 »
	0,77 »	16,3 »	1,54 »	32,6 »	1,14 »	68,4 »	1,25 »	94,8 »
	0,79 »	13,7 »	1,58 »	27,4 »	1,16 »	65,8 »	—	—
Δ :	0,02 »	2,6 »	0,04 »	5,2 »	0,02 »	2,6 »	0,03 »	16 »

2° *Calcul des parts* O *et* N. — La part p de O se déduit de $O-O/2 = 59{,}16$ (valeur spectroscopique). Atomisation de O : — 59,16.

A partir de NH_3, NO_2, NO_3H, NH_2OH, on tire : part p de N, 32,2; atomisation de N, — 85,5.

3° *Comparaison des parts* p. — On voit immédiatement que part N + part C $\neq$ part O au niveau p; ces parts sont donc multiples d'un même quantum.

A 0°K, on aurait probablement :

$$C:\ 5,2\times5=26,\qquad N:\ 5,2\times6=31,2,\qquad O:\ 5,2\times11=57,2;$$

à 298°K ces valeurs augmentent de 1 à 2 cal, ce qui donne :

	Parts N.		Parts O.	
	0,64 Å	32,2 cal	0,60 Å	59,2 cal
	0,658 »	29,1 »	0,617 »	53,5 »
	0,676 »	26 »	0,634 »	47,8 »
	0,684 »	22,9 »	0,651 »	42,1 »
	0,712 »	19,8 »	0,668 »	36,4 »
	0,73 »	16,7 »	0,685 »	30,7 »
Δ_N : / Δ_O :	0,018 »	3,1 »	0,017 »	5,7 »

Par simple additivité, on calcule les énergies de liaison O—H, N—H, C—H, O—O, N—N, C—C, C—O, C—N et N—O et les chaleurs de formation connues des composés de C, H, O, N. Les énergies calculées sont très voisines des valeurs expérimentales obtenues par électron-impact, spectroscopie, etc.

Exemples :

C—H expérim. :	75 à 77;	calculé pour 1,08 Å :	76,2;
N—H »	84 ± 3	» » 1,01 Å :	84,3.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(Saint-Peray, Ardèche.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réseau d'isotherme d'adsorption de l'eau par la zéolithe synthétique* 4 A. Note de MM. **André Cointot**, **Jean Cruchaudet** et Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange**, présentée par M. Georges Champetier.

Les isothermes d'adsorption de l'eau par une zéolithe synthétique 4 A ont été tracées de 25 à 125°C. Le volume occupé par les molécules d'eau dans le squelette zéolithique a été calculé. Les chaleurs isostériques d'adsorption ont été déterminées à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron et de l'isotherme de Dubinin.

Nous avons envisagé dans ce travail la détermination du volume des pores d'une zéolithe synthétique à partir de mesure d'adsorption de vapeur d'eau.

1. Isotherme d'adsorption. — La zéolithe synthétique 4 A anhydre peut être représentée par la formule brute suivante : $(1 \pm 0{,}03)$ Na_2O, Al_2O_3, $(2 \pm 0{,}09)$ SiO_2. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'eau ont été déterminées par thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée ([1]), dans les domaines de température et de pression suivants : $25 < T < 125°C$ et $1 < P < 150$ torr (*fig.* 1). Les échantillons ont été préalablement dégazés par chauffage à 350°C pendant 8 h sous un vide dynamique de 10^{-4} torr. Ces isothermes se rapprochent de celle du type I de la classification de Brunauer et coll. ([2]). Dans le domaine de température où la pression de vapeur saturante P_0 de l'eau peut être atteinte, le palier de l'isotherme débute pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,1 et 0,2; au-delà de cette valeur la quantité d'eau adsorbée croît peu en fonction de la pression.

De plus, à une même température l'isotherme d'adsorption coïncide parfaitement avec celle de désorption. L'adsorption et la désorption s'effectuent donc sans cycle d'hystérésis.

Enfin le départ et la réintégration de l'eau dans le réseau cristallin n'entraîne aucune modification du diagramme de diffraction X.

Tableau I.

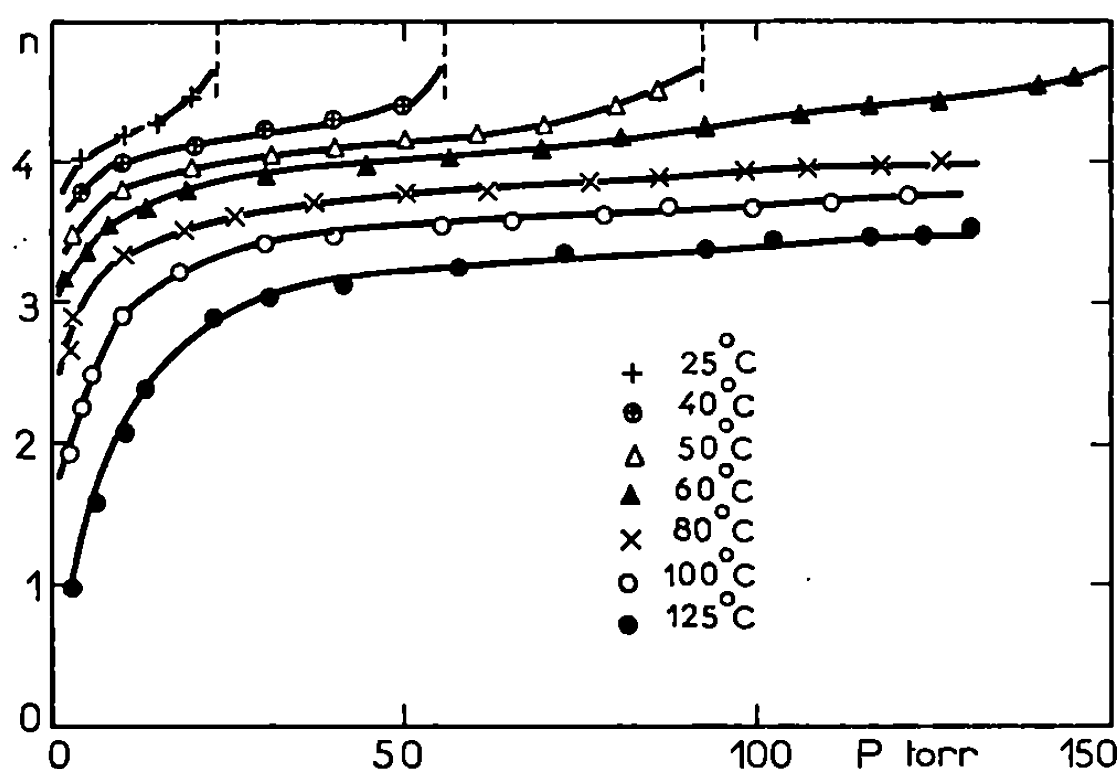
n	2.	2,5.	3.	3,5.	4.
$q_{st} \pm 0{,}5$ kcal (Clausius-Clapeyron)	14,7	13,8	13,1	12,5	11,8
q_{st}(kcal) (Dubinin)	15,0	14,3	13,6	13	12,1

2. Calcul du volume occupé par la phase gazeuse. — Dubinin et coll. [([3]), ([4])] s'appuyant sur la théorie de l'adsorption potentielle de

Polanyi proposent l'équation suivante pour les isothermes d'adsorption d'une vapeur par un adsorbant microporeux :

$$(1) \qquad W = W_0 \exp\left[-B\left(RT \log_{10}\frac{P_0}{P}\right)\right]^2,$$

W est le volume occupé par l'adsorbat à la température T et W_0 le volume total accessible à la phase gazeuse. Si le domaine de température envisagé est très inférieur à la température critique de la vapeur considérée, on peut admettre que le volume moléculaire v_0 de l'eau adsorbée est égal au volume moléculaire v de l'eau liquide à la même température. Dans ces



conditions $W = nv$, n étant le nombre de moles d'eau adsorbée par mole de zéolithe anhydre.

L'équation (1) devient alors

$$(2) \qquad \log_{10} nv = \log_{10} W_0 - K\left(T \log_{10}\frac{P_0}{P}\right)^2,$$

K est une constante indépendante de la température. Donc quelle que soit l'isotherme envisagée, la courbe représentant la fonction

$$\log_{10} nv = f\left[\left(T \log_{10}\frac{P_0}{P}\right)\right]^2$$

est une droite dont l'ordonnée à l'origine a pour valeur $\log_{10} W_0$. On trouve ainsi que le volume W_0 occupé par la phase adsorbée est égal à 75 cm³ par mole de zéolithe déshydratée, soit encore 0,281 cm³/g. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur $W_0 = 0{,}290$ cm³/g obtenue par A. V. Kiselev et A. A. Lopatkin ([5]) à partir des données structurales.

3. Chaleurs différentielles isostères d'adsorption. — Les chaleurs différentielles isostères d'adsorption q_{st} ont été déterminées à partir

de l'équation de Clausius-Clapeyron et des transformées linéaires des isostères dans le diagramme $\log_{10} P = f(1/T)$:

$$q_{st} = 2,3\,RT^2\left(\frac{d(\log P)}{dT}\right)_n, \tag{3}$$

q_{st} peut aussi être calculé à partir de l'expression de l'isotherme de Dubinin ([3]) :

$$q_{st} = q_c + 2,3\,RK^{-\frac{1}{2}}\left[\log_{10}\left(\frac{W_0}{nv}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{\alpha T}{2\times 2,3}\left(\log_{10}\frac{W_0}{nv}\right)^{-\frac{1}{2}}\right], \tag{4}$$

q_c désigne l'enthalpie molaire de condensation de l'eau et α le coefficient de dilatation thermique de l'eau liquide.

Si l'on tient compte de l'équation (2) q_{st} s'exprime en fonction de la pression et de la température par l'expression suivante :

$$q_{st} = q_c + 2,3\,RT\log\frac{P_0}{P} + \frac{\alpha R}{2K}\,\frac{1}{\log\frac{P_0}{P}}. \tag{5}$$

Les valeurs de $q_{st} = f(n)$ (tableau I) calculées à partir de l'équation de l'isotherme de Dubinin sont supérieures à celles calculées à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron, l'écart est cependant toujours inférieur à 5 %. Compte tenu des erreurs expérimentales l'accord entre les deux séries de résultats est très satisfaisant.

L'équation proposée par Dubinin ([4]) pour les isothermes d'adsorption des gaz par les adsorbants microporeux permet d'interpréter les résultats obtenus pour l'adsorption de la vapeur d'eau par la zéolithe synthétique 4 A, en particulier la valeur obtenue pour le volume intracristallin est très voisine de celle calculée par d'autres méthodes.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) F. Lavanant, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.
([2]) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1940, p. 1723.
([3]) B. P. Bering, M. M. Dubinin et V. V. Serpinski, *J. Colloïd Interf. Sc.*, 21, 1966, p. 378.
([4]) M. M. Dubinin, *Pure Appl. Chem.*, Grande-Bretagne, 10, n° 4, 1965, p. 309.
([5]) A. V. Kiselev et A. A. Lopatkin, *Kinet i Kataliz S.S.S.R.*, 4, n° 5, 1963, p. 786.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la pureté de l'azote sur la cinétique de la nitruration du magnésium.* Note (*) de MM. **Jacques Aubry**, **Bernard Dupré** et **Roland Streiff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la nitruration par de l'azote contenant des traces résiduelles d'eau et d'oxygène, le magnésium réagit préférentiellement avec ces impuretés formant une couche compacte d'oxyde sur le métal qui empêche sa nitruration. Les isothermes de gain de masse sont alors linéaires en régime de flux gazeux, ou à vitesse décroissante en régime statique. Avec l'azote pur la nitruration débute par une perte de masse, due à l'évaporation du magnésium, avant d'atteindre un régime cinétique à vitesse constante.

Les cinétiques des réactions du calcium et du magnésium avec les gaz peuvent être profondément modifiées par la présence d'impuretés résiduelles. Des études sur l'oxydation du magnésium [1] et sur la nitruration du calcium [2] ont montré qu'on pouvait leur attribuer la plupart des divergences entre les divers résultats relatifs aux cinétiques de ces réactions. Ceci nous a incités à reprendre l'étude de la nitruration du magnésium massif.

Cette étude a été menée avec du magnésium de haute pureté (99,98 %). Les échantillons, sous forme cylindrique, ont tous subi un polissage mécanique au papier abrasif à base d'émeri de granulométries successives : 1, 0 et 00, suivi d'un dégazage à froid sous vide poussé, avant mise en place du four et admission simultanée du gaz. Le gain de masse des échantillons est suivi à l'aide d'une thermobalance de type MacBain munie d'un autosuiveur à enregistrement graphique.

L'azote utilisé est soit de l'azote commercial provenant de la distillation de l'air liquide, soit de l'azote obtenu par décomposition thermique sous vide d'azoture de sodium sec. Le premier subit les traitements de purification suivants : abaissement de la teneur en oxygène par passage sur du cuivre à 450°C, et abaissement de la teneur en eau par traitement chimique (passage sur perchlorate de magnésium et anhydride phosphorique) et traitement physique (piège cryogénique à mélange acétone-glace carbonique).

Les isothermes de gain de masse relatives à des échantillons nitrurés par l'azote commercial purifié, en régime dynamique et en régime statique, et par l'azote pur sont rassemblées dans la figure 1.

Pour les échantillons nitrurés par l'azote commercial en régime dynamique la réaction présente après un début perturbé, deux régimes linéaires successifs, le second étant généralement plus lent (courbe A, *fig.* 1). La reproductibilité des valeurs des vitesses, tant de la période initiale, que des périodes linéaires est très mauvaise pour ces essais. Après réaction les échantillons sont recouverts de deux couches, l'une externe blanche

et friable formée uniquement d'oxyde de magnésium, l'autre sombre très adhérente, côté métal.

La nitruration par l'azote commercial en régime statique suit une cinétique différente (courbe B, *fig.* 1). Elle débute par une période d'allure parabolique qui se poursuit pendant une vingtaine d'heures, puis la réaction marque un ralentissement très net (*fig.* 2). Aucune reprise de celle-ci

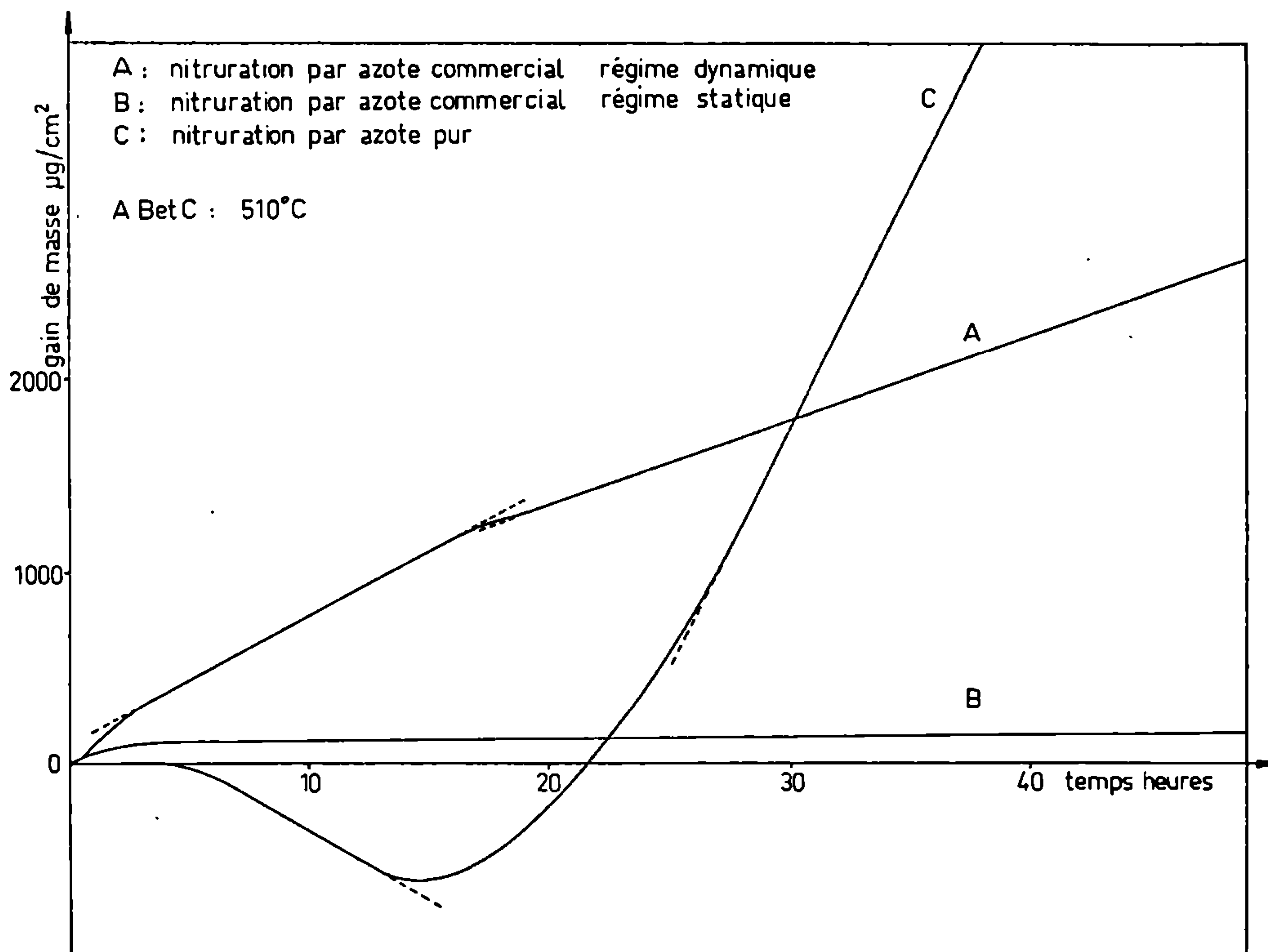


Fig. 1.

n'est observée, même après des maintiens isothermes très longs (par exemple 89 h à 510°C ou 92 h à 535°C). Les échantillons se recouvrent au cours de ces essais d'une mince couche grise analogue à la couche interne observée précédemment. La quantité d'azote fixée, est déterminée par dosage de l'ammoniaque après hydrolyse des produits formés. Dans la nitruration par l'azote en régime dynamique cette quantité est très faible par rapport à la masse totale fixée (par exemple 0,6 mg d'azote pour 7 mg de gain de masse total à 535°). Dans la nitruration à volume constant, elle est pratiquement nulle, inférieure à la sensibilité du dosage.

Enfin, la cinétique de la nitruration par l'azote pur est totalement différente (courbe C, *fig.* 1). La réaction débute par une perte de masse due à l'évaporation du magnésium, dont la pression de vapeur est très élevée dès 400°C (10^{-3} torr à 380°C; 1 torr à 600°C). De plus, l'analyse

radiocristallographique du produit formé montre qu'il s'agit uniquement de nitrure Mg_3N_2 cubique, à paramètre cristallin normal ($a = 9{,}93$ Å).

De la comparaison de ces résultats, nous pouvons conclure que si l'azote renferme des traces résiduelles d'eau ou d'oxygène, le magnésium réagit préférentiellement avec ces impuretés en formant une couche compacte adhérente au métal et qui empêche sa nitruration. Ceci est confirmé très nettement lorsque, au cours de la nitruration par l'azote commercial, on passe du régime dynamique au régime statique en arrêtant le débit gazeux. Très rapidement, la vitesse décroît jusqu'à un arrêt presque total de la réaction (*fig.* 3). En effet, cette opération annule l'apport d'impuretés,

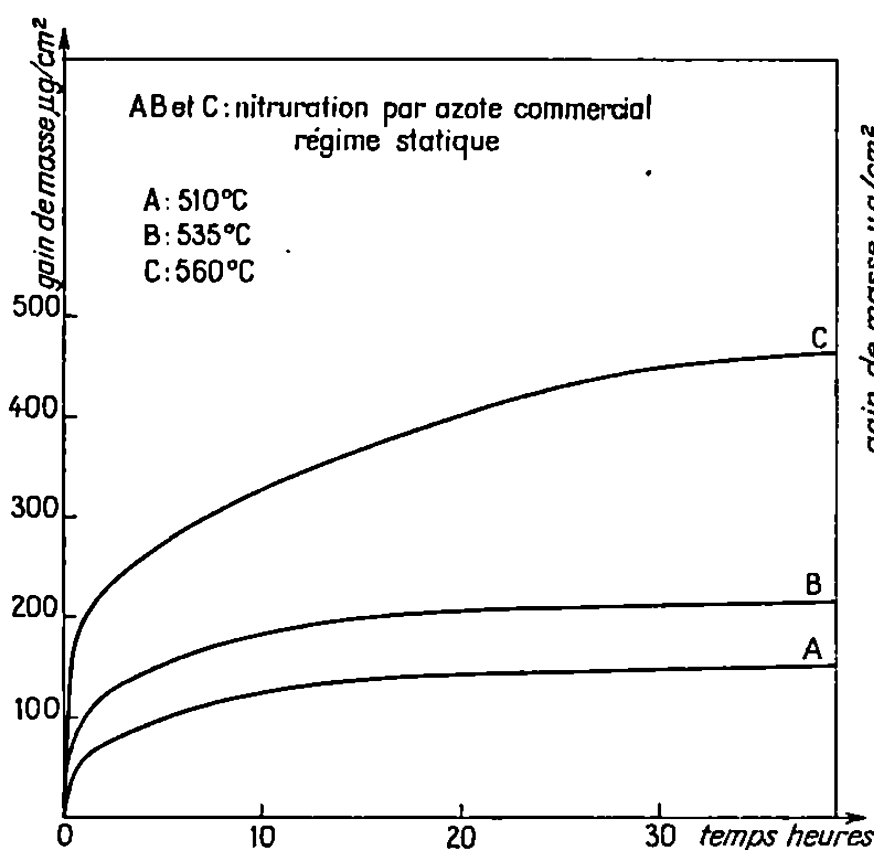


Fig. 2.

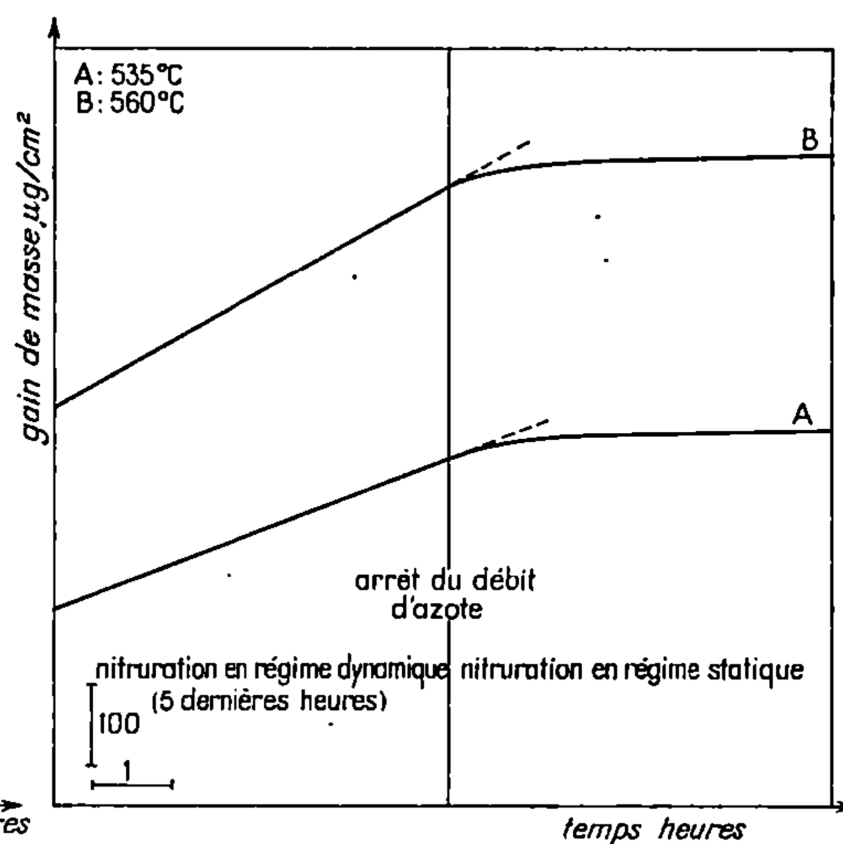


Fig. 3.

et lorsque toutes celles contenues dans l'enceinte réactionnelle sont consommées, la réaction s'arrête. Le même mécanisme explique aussi l'allure parabolique des isothermes de gain de masse obtenues par nitruration par l'azote industriel en régime statique.

Il faut noter aussi que, tant par l'allure des isothermes que par l'aspect des échantillons, les résultats obtenus dans la nitruration par l'azote impur sont voisins de ceux obtenus par Païdassi et coll. ([3]) au cours de leur étude de la réaction du magnésium avec l'azote humide.

Les différences entre les résultats de Cismaru ([4]) et de Belin ([5]) peuvent être attribuées à la présence des traces résiduelles d'eau et d'oxygène dans l'azote. En effet, les isothermes linéaires obtenues par nitruration par un courant d'azote par Cismaru, sont identiques aux isothermes que nous avons obtenues par nitruration par l'azote commercial en régime de flux et avec des vitesses sensiblement voisines. Belin et plus récemment Gregg ([6]) ont, par contre, observé une évaporation de magnésium en début de réaction, comme nous l'avons signalé pour nos essais dans l'azote pur.

Cette étude a donc mis en évidence la très grande influence des traces résiduelles d'eau ou d'oxygène dans l'azote sur la nitruration du magnésium, et a montré que les isothermes de nitruration par l'azote pur sont très différentes de celles signalées jusqu'ici. Une étude est en cours pour expliciter les mécanismes de la réaction dans ce cas, notamment en tenant compte de l'évaporation du magnésium mise en évidence au cours de celle-ci (courbe C, *fig.* 1).

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) J. E. CASTLE, S. J. GREGG et W. B. JEPSON, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 1018.
(2) R. STREIFF, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 707.
(3) R. DARRAS, J. PAÏDASSI et F. LEROY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 903.
(4) L. G. MURGULESCU et D. CISMARU, *Rev. Chim. Acad. Rép. Pop. Roumaine*, 5, 1960, p. 251.
(5) P. BELIN, *C. R. Cong. Nat. Soc. Sav.*, 87, 1962, p. 417.
(6) R. I. BICKLEY et S. J. GREGG, *J. Chem. Soc.*, 12, 1966, p. 1849.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les chromates de fer et de métaux monovalents :* $MFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$. Note (*) de MM. **André Bonnin**, **Antoine Hardy** et **André Lecerf**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chromates dihydratés de fer et de métal monovalent : $MFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$ (M = Na, K, NH_4, Tl) ont été préparés à partir de solutions aqueuses. Une étude sur monocristal a montré que $KFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$ est monoclinique et possède le groupe d'espace C 2/*m*. Les diagrammes de poudre des autres chromates ont été indexés dans le même groupe d'espace grâce à une méthode d'affinement statistique.

On sait depuis longtemps que l'addition de bichromate de potassium à une solution de sel ferrique donne un précipité, appelé « chromate de fer », et utilisé comme pigment. Lepierre [1] a montré qu'il s'agit de chromates de fer et de potassium; se basant sur l'analyse chimique il a annoncé un grand nombre de composés de formules voisines. Weinland et Mergenthaler [2] ont obtenu, toujours par addition de bichromate de potassium à une solution ferrique, un composé auquel l'analyse chimique permet d'attribuer la formule $KFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$. En remplaçant le bichromate de potassium par le bichromate d'ammonium ils ont préparé le chromate $NH_4Fe(CrO_4)_2$. Aucune étude cristallographique n'a été effectuée sur ces composés. Nous avons préparé récemment le chromate $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ [3] qui est isomorphe d'un minéral naturel : l'alunite.

D'une façon plus générale nous avons entrepris la préparation et l'étude cristallographique des chromates de fer et de métaux monovalents. Nous exposons dans cette Note les résultats concernant les chromates dihydratés $MFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$, où M est un ion monovalent : Na^+, NH_4^+, Tl^+, K^+.

Tous ces composés ont été préparés à partir de solutions aqueuses. Le composé du potassium est facile à obtenir, mais les autres ne se déposent que dans des domaines de composition et de température extrêmement étroits, très variables d'un chromate à l'autre.

Préparation de $NaFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$. — Elle s'effectue à froid à partir d'une solution de bichromate de sodium et de chlorure ferrique, la solution doit être très concentrée : 5 at-g de Cr^{VI} et 2 at-g de Fe^{III} par litre. Il se dépose une quantité importante de chromate en 12 h.

Préparation de $KFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$. — Elle s'effectue dans un large domaine de composition et de température. Une méthode commode, et permettant d'obtenir une grande quantité de produit, consiste à préparer deux solutions saturées à 60°C respectivement en nitrate ferrique et en bichromate de potassium. La solution de bichromate est versée lentement dans la solution de nitrate en agitant régulièrement, $KFe(CrO_4)_2 . 2H_2O$ se dépose rapidement. Des monocristaux de ce composé ont été préparés.

Préparation de $NH_4Fe(CrO_4)_2.2H_2O$. — Elle s'effectue à froid à partir d'une solution de nitrate ferrique, de chromate et de bichromate d'ammonium. La solution contient 1,5 at-g de Cr^{VI} et 0,75 at-g de Fe^{III} par litre, 10 % du Cr^{VI} est introduit sous forme de chromate.

Pour cette composition, toute élévation de température provoque la formation du composé anhydre $NH_4Fe(CrO_4)_2$.

Préparation de $TlFe(CrO_4)_2.2H_2O$. — On prépare une solution contenant 2 at-g de Cr^{VI} et 1 at-g de Fe^{III} par litre, en dissolvant de l'hydroxyde ferrique dans une solution de CrO_3. On ajoute alors, entre 40 et 50°C, du nitrate de thallium dans la proportion 2 Tl pour 3 Fe.

On agite pendant 3 h; il se dépose $TlFe(CrO_4)_2.2H_2O$.

Les résultats des analyses chimiques de ces chromates sont consignés dans le tableau I où figurent également les valeurs calculées d'après les formules; l'accord entre le calcul et l'expérience est excellent.

TABLEAU I.

	CrO_4 %.		Fe %.		M^+ %.	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$NaFe(CrO_4)_2.2H_2O$	66,88	66,4	16,10	16,4	6,67	5,9
$KFe(CrO_4)_2.2H_2O$	63,91	63,8	15,38	15,6	10,68	10,8
$NH_4Fe(CrO_4)_2.2H_2O$	67,85	67,4	16,33	16,9	–	–
$TlFe(CrO_4)_2.2H_2O$	43,92	44,1	10,57	10,8	–	–

L'étude cristallographique de $KFe(CrO_4)_2.2H_2O$ a été effectuée sur un monocristal, ce composé est monoclinique et possède le groupe d'espace $C2/m$. Les diagrammes de poudre de $NaFe(CrO_4).2H_2O$, $NH_4Fe(CrO_4)_2.2H_2O$, et $TlFe(CrO_4)_2.2H_2O$ ont été indexés dans le même groupe d'espace. L'indexation a été effectuée par une méthode d'affinement statistique ([5]).

Les valeurs des paramètres de ces quatre chromates sont consignées dans le tableau II, où figurent les valeurs des densités calculées et mesurées au pienomètre.

TABLEAU II.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	d_{calc}.	d_{exp}.
$NaFe(CrO_4)_2.2H_2O$	10,63	5,46	10,17	138°,8	3,01	2,97
$KFe(CrO_4)_2.2H_2O$	10,86	5,51	10,38	137, 9	2,90	2,88
$NH_4Fe(CrO_4)_2.2H_2O$	10,93	5,54	10,45	137, 7	2,67	2,61
$TlFe(CrO_4)_2.2H_2O$	10,86	5,55	10,38	137, 4	4,14	4,14

Nous avons également préparé des chromates monohydratés $MFe(CrO_4)_2.H_2O$ et anhydres $MFe(CrO_4)_2$, qui feront l'objet d'une prochaine publication.

Il est intéressant de comparer les chromates $MFe(CrO_4)_2.n\text{-}H_2O$ aux sulfates correspondant $MFe(SO_4)_2.n\text{-}H_2O$.

Les chromates les plus riches en eau sont les dihydrates, nous n'avons pas mis en évidence de composés plus hydratés.

Par contre, les sulfates les plus hydratés cristallisent avec 12 H_2O et possèdent la structure des aluns, l'existence de l'alun de sodium est toutefois contestée. A notre connaissance l'existence d'hydrates définis, intermédiaires entre l'alun et le sulfate anhydre, n'a été signalée que dans le cas du potassium et de l'ammonium. Les hydrates intermédiaires du potassium cristallisent avec respectivement 4 H_2O (6) et 1 H_2O (7). Le sel d'ammonium a pour formule $NH_4Fe(SO_4)_2.2H_2O$; il a été préparé par Taylor et Bassett (4). Ce serait le seul sulfate dihydraté mis en évidence.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) LEPIERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1894, p. 1126.
(2) WEINLAND et MERGENTHALER, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 776.
(3) BONNIN et LECERF, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1782.
(4) TAYLOR et BASSETT, *J. Chim. Soc.*, 1952, p. 4431.
(5) M. TOURNARIE, *Ajustement optimal des paramètres cristallins*, World list of crystallographic computer programs, 3e édition, David P. Shoemaker, M. I. T., Cambridge, Massachusetts, U. S. A.
(6) SCHARIZER, *Z. Kryst.*, 65, 1927, p. 17.
(7) GRAEBER et MORISIN, *Amer. Mineral.*, 50, 1965, p. 1929.

(*Laboratoire de Chimie minérale de l'Institut National des Sciences appliquées de Rennes, 20, avenue des Buttes-de-Coësmes, Rennes, Ille-et-Vilaine* et *Laboratoire de Cristallochimie minérale de la Faculté des Sciences de Poitiers, avenue du Recteur-Pineau, Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes zircone-oxyde de praséodyme et zircone-oxyde de terbium à haute température.* Note (*) de M. **Alain Rouanet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les échantillons sont préparés par cofusion au four solaire de mélanges des oxydes (zircone et sesquioxydes de lanthanides). Les produits sont fondus et trempés à l'air, certains d'entre eux sont ensuite recuits dans l'air à 800°C. On détermine les écarts à la stœchiométrie des oxydes de

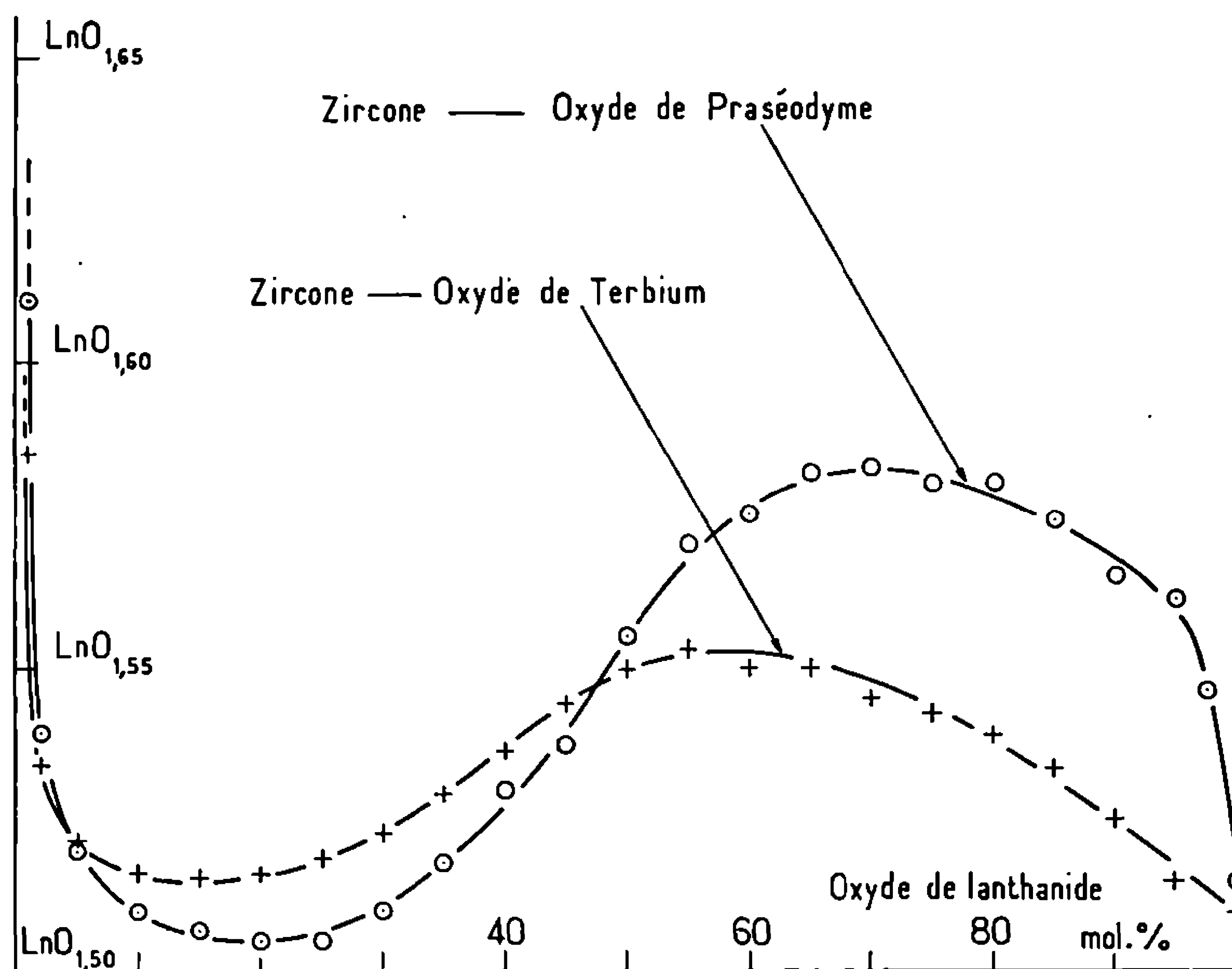


Fig. 1. — Écarts à la stœchiométrie des oxydes de praséodyme et de terbium en solution dans la zircone, après fusion et trempe à l'air des produits. (Les valeurs portées en abscisses correspondent aux compositions initiales, les oxydes de lanthanides étant engagés sous la forme Ln_2O_3.)

praséodyme et de terbium par rapport aux sesquioxydes en procédant au traitement des produits sous hydrogène.

Les phénomènes observés dans les systèmes zircone-oxyde de praséodyme et zircone-oxyde de terbium présentent de grandes analogies entre eux. En particulier, lorsque la teneur en oxyde de praséodyme ou de terbium est voisine de 15 ou 20 mol %, on ne note que de faibles écarts à la stœchiométrie par rapport à Ln_2O_3 quel que soit le traitement thermique réalisé.

Au-delà des compositions précédentes, correspondant aux minimums des courbes représentées sur les figures 1 et 2, et pour des teneurs en zircone de plus en plus réduites, on note l'accroissement progressif du taux des ions Ln^{++++}. Pour les produits fondus et trempés à l'air, cet effet présente un caractère maximal pour les compositions suivantes : 30 mol % de zircone-70 mol % d'oxyde de praséodyme (17 % d'ions Pr^{++++}) et

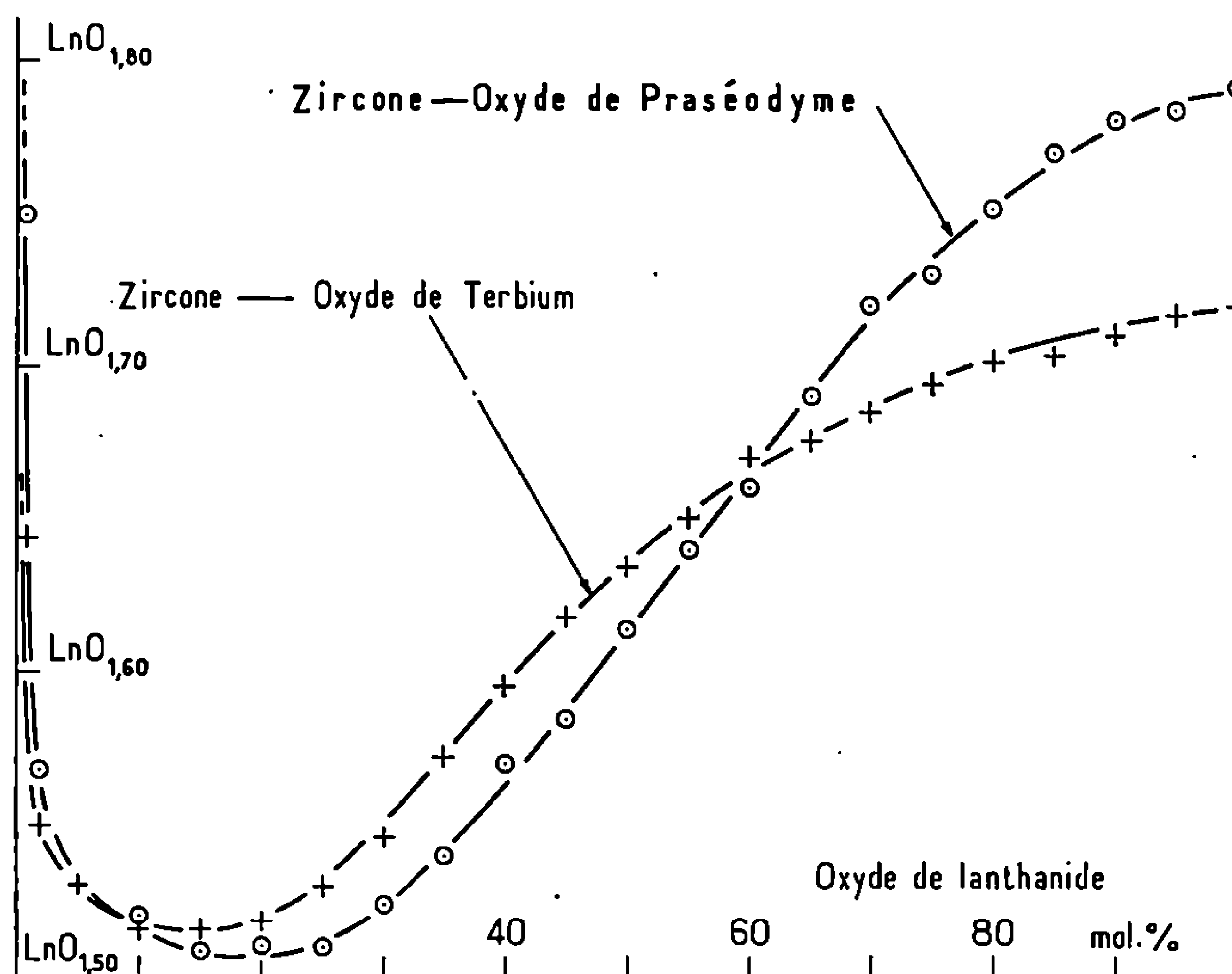


Fig. 2. — Écarts à la stœchiométrie des oxydes de praséodyme et de terbium en solution dans la zircone, après fusion et trempe à l'air des produits, suivis d'une réoxydation par recuit dans l'air à 800°C. (Les valeurs portées en abscisses correspondent aux compositions initiales, les oxydes de praséodyme et de terbium étant engagés sous la forme Ln_2O_3.)

45 mol % de zircone-55 mol % d'oxyde de terbium (10,5 % d'ions Tb^{++++}). Dans le cas des produits recuits l'état d'oxydation du praséodyme ou du terbium est d'autant plus élevé que la teneur en zircone est plus faible.

Partant des produits présentant pour les oxydes de lanthanides un écart à la stœchiométrie minimale (*fig.* 1 et 2), on constate que la teneur des ions Ln^{++++} augmente rapidement avec la concentration en zircone, pour atteindre au voisinage de cette dernière des valeurs élevées, difficiles à déterminer avec précision en raison de la très grande dilution des oxydes de lanthanides. Il semble s'agir d'un processus d'induction de valence analogue aux phénomènes découverts par Selwood [1].

Les solutions solides au voisinage immédiat de la zircone prennent une teinte jaune orangé qui pourrait être caractéristique de la présence d'ions Ln^{++++}. L'effet est encore plus marqué avec les produits recuits

dans l'air. Des spectres d'absorption par réflexion diffuse réalisés sur des produits en poudre dans les domaines de longueurs d'onde visible et ultraviolette font apparaître effectivement des écarts de réflectance importants entre les produits de diverses compositions ou ayant subi des traitements thermiques différents. Un effet maximal s'observe pour la composition 99 mol % de zircone-1 mol % d'oxyde de praséodyme ou de terbium.

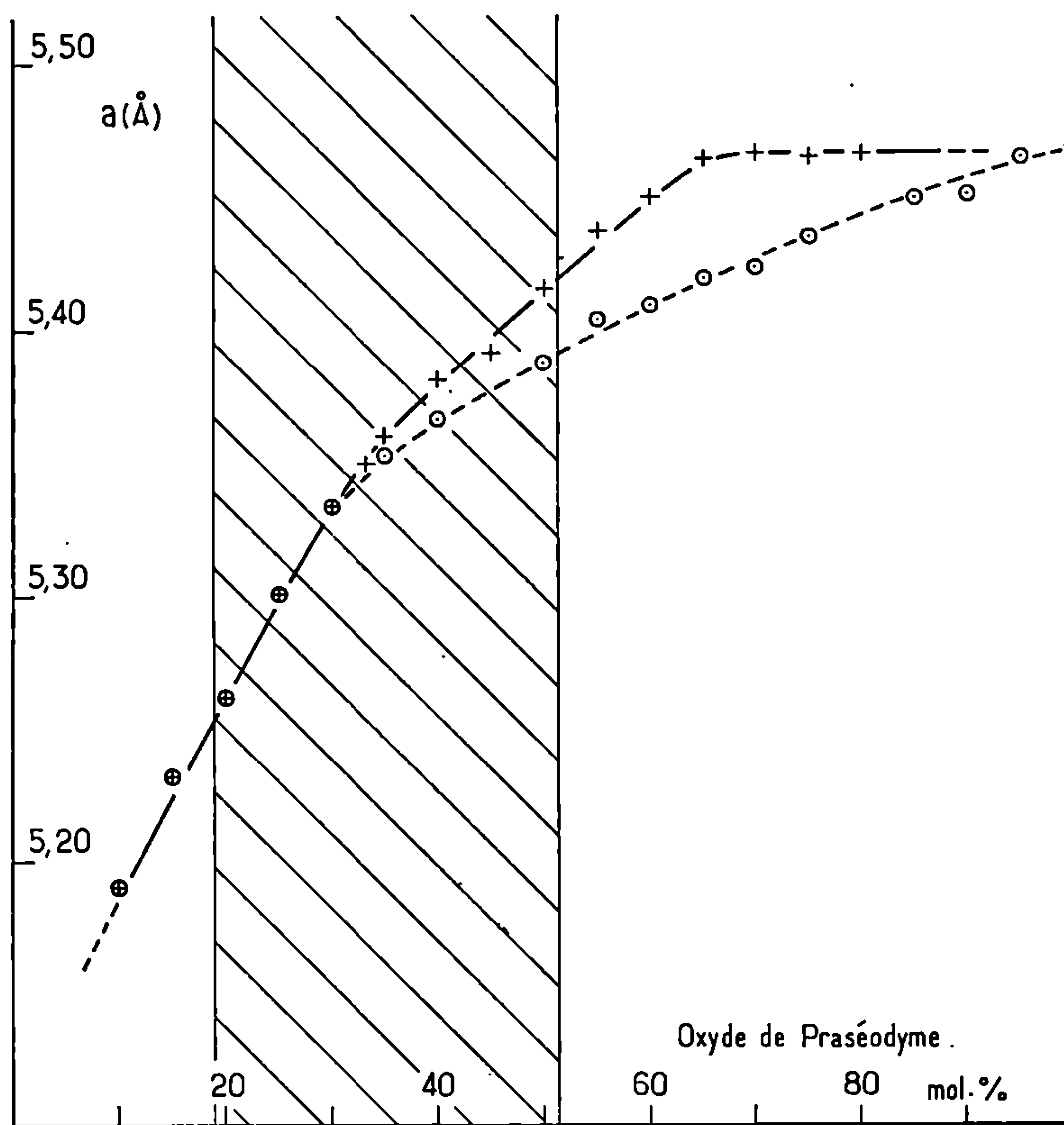


Fig. 3. — Paramètres des mailles cubiques à faces centrées des solutions zircone-oxyde de praséodyme des produits fondus et trempés dans l'air (+) et des produits recuits dans l'air (⊙). (On a représenté indistinctement le paramètre de la maille fluorine et le demi-paramètre de la maille pyrochlore; en zone hachurée apparaît le domaine d'existence de la phase pyrochlore.)

Les structures cristallines des solutions solides sont conditionnées par la valeur du rapport $Zr^{++++} + Ln^{++++}/Ln^{+++}$. Pour les solutions réoxydées par recuit dans l'air le rapport est toujours élevé. A l'exception du cas des produits riches en zircone et non stabilisés, les formes cristallines observées sont alors cubiques à faces centrées pour toutes les compositions, c'est-à-dire soit du type fluorine, soit, au voisinage du zirconate de praséodyme $Pr_2Zr_2O_7$, du type pyrochlore. Dans le cas des produits trempés au point de fusion, la substitution des ions Ln^{+++} aux ions Ln^{++++}

entraîne une diminution du rapport cations IV/cations III. L'effet se traduit par un accroissement du paramètre des mailles cubiques à faces centrées dans le domaine des compositions où le rapport est supérieur à 1/2 (*fig.* 3 et 4). Au-delà de cette valeur limite, le phénomène se traduit par un bouleversement de la forme cristalline. Ainsi, pour des teneurs en oxyde de praséodyme supérieures à 65 mol % il apparaît un domaine

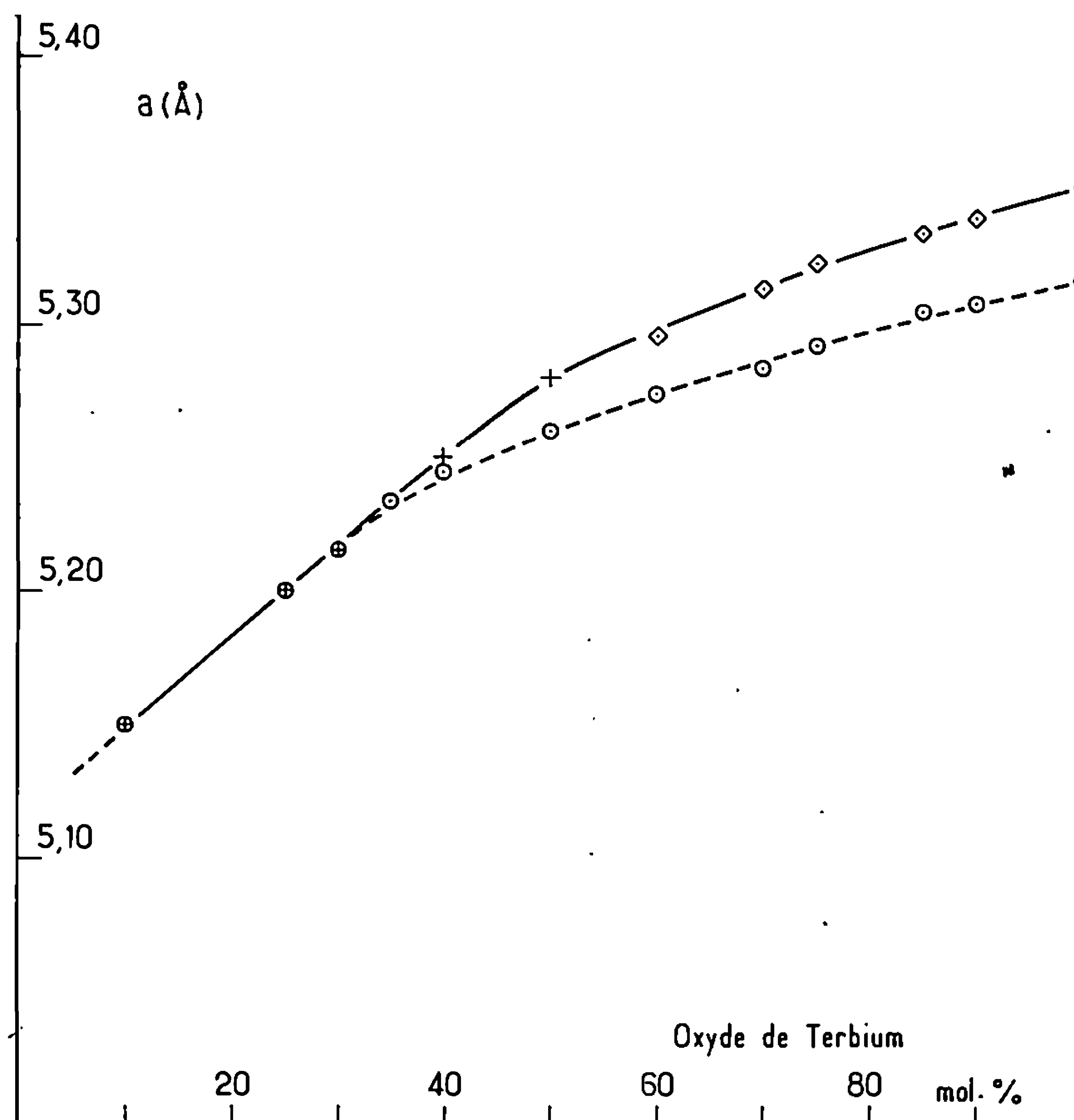


Fig. 4. — Paramètres des mailles cubiques des solutions zircone-oxyde de terbium. Mailles cubiques à faces centrées des produits fondus et trempés à l'air (+) et des produits recuits dans l'air (⊙). Mailles cubiques centrées (du type Tl_2O_3) des produits trempés (demi-paramètre) (◇).

biphasé où coexistent les phases hexagonales et cubiques, le paramètre de cette dernière forme cristalline est alors sensiblement constant (*fig.* 3). En ce qui concerne les solutions trempées riches en oxyde de terbium on note un passage continu de la structure cubique type CaF_2 à la structure cubique type Tl_2O_3 (*fig.* 4).

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 883.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C. N. R. S.,*
B. P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les bromites alcalino-terreux et le bromite de lithium.* Note (*) de M. RENÉ DIAMENT, présentée par M. Jean Wyart.

On donne les diagrammes X, les masses volumiques et les courbes ATG des bromites $Ca(BrO_2)_2, 2H_2O$; $Sr(BrO_2)_2, 2H_2O$; $Ba(BrO_2)_2, H_2O$ préparés par voie humide. La voie sèche, étudiée tout particulièrement dans le cas des bromites de baryum et de lithium, n'aboutit pas à la formation de ces sels.

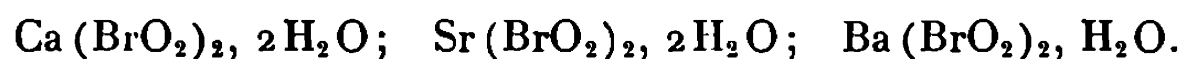
Les bromites alcalino-terreux mis à notre disposition ont été obtenus par cristallisation en milieu aqueux à partir de l'hypobromite correspondant suivant la réaction



$$2BrO^- \rightarrow BrO_2^- + Br^-.$$

Les détails d'élaboration et les légères différences du mode opératoire d'un bromite alcalino-terreux à l'autre ont été déjà signalés ailleurs [(1), (2)].

Les bromites alcalino-terreux sont des solides de couleur jaune pâle de formules



$$Ca(BrO_2)_2, 2H_2O; \quad Sr(BrO_2)_2, 2H_2O; \quad Ba(BrO_2)_2, H_2O.$$

Leur propriété chimique essentielle est un grand pouvoir oxydant en milieu alcalin [(1), (2)], dont la valeur théorique, exprimée en grammes d'oxygène pour 100 g de chacun de ces sels purs, correspond respectivement à 21,34, 18,42 et 16,88.

A part le titrage par la mesure du pouvoir oxydant, l'ion BrO_2^- peut être aisément repéré par absorption dans l'ultraviolet (3). Justement, les spectres des solutions aqueuses des bromites alcalino-terreux, contenant environ 0,7 g de brome actif par litre, font apparaître le pic caractéristique de l'ion BrO_2^-, dont le maximum est toujours situé à 2950 Å et s'élève à une absorbance d'environ 0,25 pour cette teneur.

La figure 1 (*a*, *b*, *c*) présente les diagrammes X (chambre de Guinier, rayonnement CuK_α) et le tableau, les distances réticulaires des trois bromites alcalino-terreux.

On peut remarquer, d'après les clichés (*fig.* 1 *a*, *b*), que la structure cristalline du bromite de calcium est très voisine de celle du bromite de strontium.

Les masses volumiques déterminées à 22° sur des sels pulvérulents contenant chacun plus de 99,3 % de bromite hydraté sont :

$3,14_{(6)}$ g/cm³ pour $Ca(BrO_2)_2, 2H_2O$,
$3,33_{(1)}$ » » $Sr(BrO_2)_2, 2H_2O$,
$3,95_{(3)}$ » » $Ba(BrO_2)_2, H_2O$.

Les analyses thermogravimétriques des trois bromites alcalino-terreux ont été effectuées en atmosphère ordinaire avec des prises d'essais de 200 mg

$Ca(BrO_2)_2, 2H_2O$.		$Sr(BrO_2)_2, 2H_2O$.		$Ba(BrO_2)_2, H_2O$.		Phase de dégradation de $Ba(BrO_2)_2, H_2O$.	
d(Å).	$\frac{I}{I_1}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_1}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_1}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_1}$.
8,3	3	8,3	9	8,4	5	5,95	6
5,38	21	5,55	4	5,82	4	4,60	3
5,30	4	5,38	12	4,59	3	4,41	10
4,21	23	5,23	2	4,06	3	4,04	22
4,18	47	4,28	10	4,05	4	3,65	9
3,96	2	4,25	29	3,98	16	3,47	12
3,82	2	3,68	3	3,95	5	3,40	1
3,57	24	3,63	41	3,63	100	2,96	100
3,45	40	3,51	29	3,54	7	2,88	3
3,37	34	3,44	46	3,15	4	2,79	20
3,22	28	3,38	12	3,02	3	2,76	7
2,91	100	3,03	100	2,93	3	2,70	3
2,90	25	3,01	31	2,91	6	2,62	13
2,88	10	2,91	15	2,88	11	2,56	1
2,80	24	2,83	22	2,83	29	2,41	13
2,76	37	2,80	26	2,79	5	2,39	3
2,68	7	2,76	4	2,64	2	2,31	1
2,62	26	2,71	53	2,57	2	2,27	8
2,59	7	2,68	5	2,32	10	2,23′	7
2,48	7	2,65	4	2,29	45	2,18	15
2,43	3	2,60	2	2,24	2	2,09	5
2,33	4	2,51	4	2,22	3	1,96	6
2,24	18	2,48	3	2,18	2	1,94	2
2,22	1	2,34	21	2,14	2	1,88	12
2,21	1	2,28	2	2,02	12	1,83	4
2,17	8	2,24	2	1,95	4	1,76	3
2,15	1	2,22	14	1,92	3	1,72	2
2,13	2	2,19	5	1,82	2	1,64	14
2,10	2	2,17	2	1,80	2	1,59	4
2,09	4	2,16	5	1,77	3	1,58	4
2,07	1	2,14	4	1,74	1	1,56	7
2,03	2	2,11	5	1,73	1	1,53	5
2,01	1	2,09	2	1,70	2	1,50	2
2,00	1	2,01	4	1,68	2	1,488	1
1,98	1	1,98	3	1,64	1	1,440	1
1,94	2	1,95	9	1,59	2	1,402	2
1,91	2	1,93	3	1,55	2	1,350	1
1,90	8	1,88	3	1,52	5	1,330	1
1,85	2	1,87	2	1,498	2	1,302	2
1,84	1	1,85	2	1,482	2	1,240	2
1,78	4	1,84	3	1,448	2		
1,76	4	1,82	2	1,427	2		
1,75	6	1,81	3	1,410	2		
1,73	3	1,80	2	1,395	3		
1,72	5	1,79	12	1,323	2		

et une vitesse de chauffe de 150°/h. La figure 2 présente les trois courbes en question.

On constate que les trois bromites subissent principalement deux sortes de pertes :

— déshydratation (entre 92 et 152°) accompagnée d'un départ, plus ou moins grand, de brome et d'oxygène ou d'une dismutatiou du produit, ce qui exclut [contrairement au cas de $LiBrO_2$, H_2O (4)] l'obtention de bromites alcalino-terreux anhydres par ce procédé;

— décomposition complète des produits entre 200 et 368°.

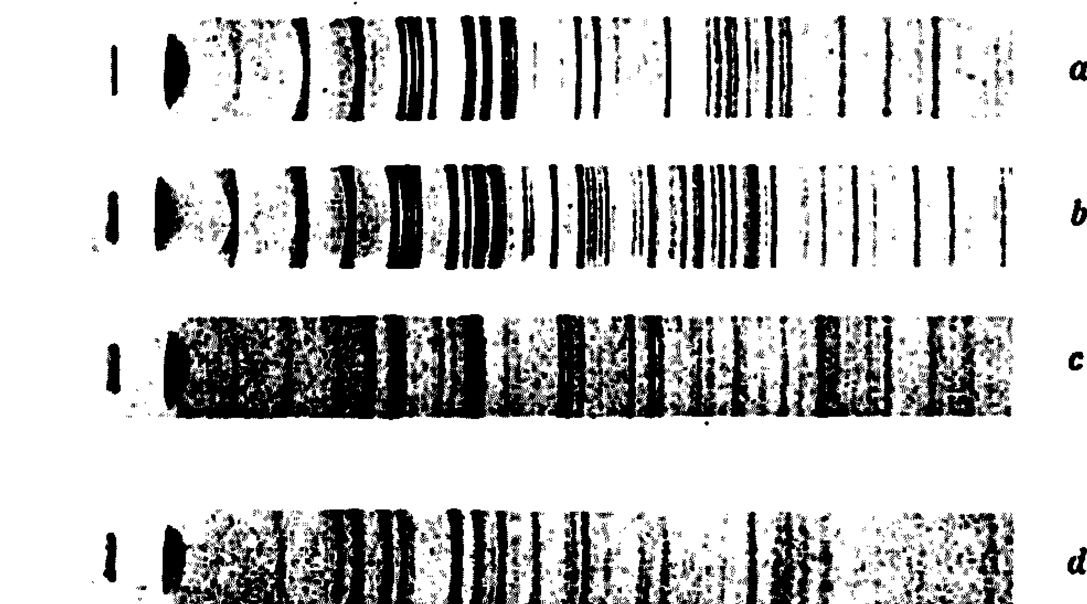


Fig. 1.

(*a*) $Ca(BrO_2)_2$, 2 H_2O; (*b*) $Sr(BrO_2)_2$, 2 HO_2; (*c*) $Ba(BrO_2)_2$, H_2O; (*d*) phase de dégradation du précédent.

Les diagrammes X des échantillons chauffés jusqu'au début des premières pertes ne sont pas modifiés par rapport à ceux des bromites initiaux, tandis que les diagrammes X des bromites complètement décomposés font apparaître les bromures correspondants. Seul le bromite de baryum chauffé jusqu'à 320° (pertes totales de 8 %) aboutit à la formation d'une phase unique de dégradation thermique. Le produit ainsi obtenu (voir diagramme X, *fig.* 1 *d*) est blanc et ne manifeste aucun pouvoir oxydant en milieu alcalin.

Signalons à ce propos que la dégradation thermique de $Ba(BrO_3)_2$ nous a conduit (en pyrolysant ce bromate à 300° en atmosphère d'oxygène jusqu'à l'obtention de pertes de poids de 10 %) à une substance dont le diagramme X est identique au précédent (*fig.* 1 *d*).

Il était intéressant d'examiner la possibilité de formation d'un bromite par réaction à l'état solide entre bromate et bromure. La particulière stabilité du bromite de lithium nous a amené à choisir le schéma



$$2\,LiBrO_3 + LiBr \rightarrow 3\,LiBrO_2.$$

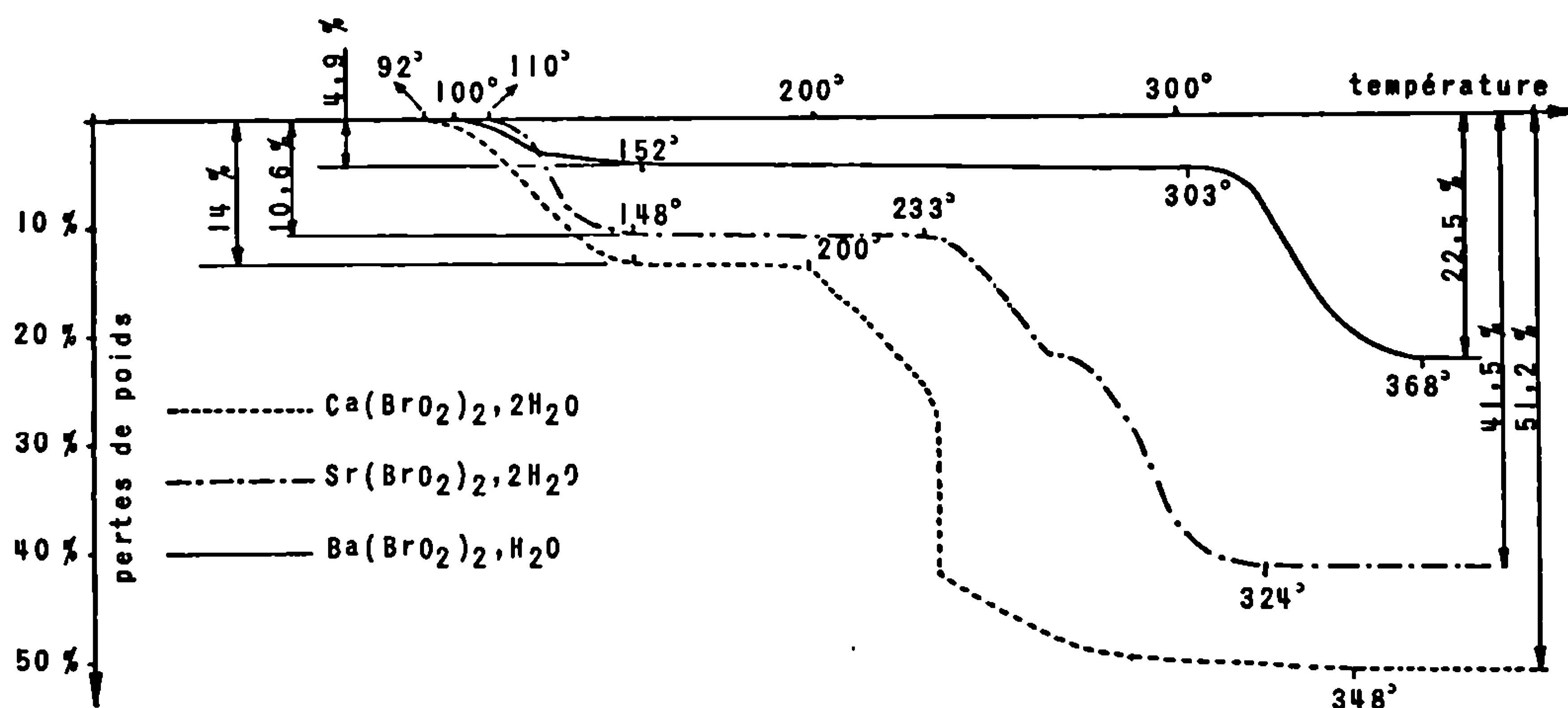


Fig. 2. — Courbes ATG de $Ca(BrO_2)_2$, 2 H_2O; $Sr(BrO_2)_2$, 2 H_2O; $Ba(BrO_2)_2$, H_2O.

Cette réaction a été étudiée par thermogravimétrie à 200°, dans diverses atmosphères, en partant d'un mélange stœchiométrique. Les résultats peuvent se résumer ainsi :

— le taux de réaction est quasiment nul en atmosphère sèche; on n'enregistre alors aucune perte;

— en atmosphère humide (∼ 65 % H. R.), le bromate réagit sur le bromure avec des pertes de poids de l'ordre de 10 % pour donner une substance blanche n'ayant non plus aucun pouvoir oxydant en milieu alcalin.

Le diagramme X de cette substance est identique à celui de la phase II dont nous avons examiné antérieurement ([4]) la formation par pyrolyse ménagée du bromite de lithium.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) R. Kircher et R. Periat, *Compte rendu du XXXIe Congrès international de Chimie industrielle*, Liège, septembre 1958.

([2]) Brevets français n° 1.216.216 et ses additions 72.718, 72.926, 73.774, 74.890, 1.315.034 et 1.493.737.

([3]) Mme J. Breiss, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1959, p. 61.

([4]) R. Diament, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 589.

(Centre de Recherches de la Société d'Études chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, S.E.C.P.I.A., 98 bis, boulevard Héloïse, Argenteuil, Val-d'Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de* N-*amino* N'-*aryl-sulfonyl-pipérazines.* Note (*) de MM. **Albert Lespagnol**, **Charles Lespagnol** et **Bernard Willecomme**, présentée par M. Jean Roche.

Préparation de dérivés pipéraziniques N-aryl-sulfonylés et N'-aminés différemment substitués.

Dans de précédentes Communications (1) nous avons décrit plusieurs N-amino N'-aryl-sulfonyl-pipézarines [*voir* tableau, formule générale (I)] où R = H, CH_3, Cl et R' = H. Dans le présent travail, nous mettons à profit la réactivité du groupe de structure hydrazinique en N' en vue de préparer des produits susceptibles de présenter un intérêt pharmacodynamique.

Tous les composés décrits ci-après sont obtenus à partir des dérivés possédant un groupe NH_2 primaire (R' = H) et respectivement R = H(α) ou CH_3(β) ou Cl(γ).

Série A. — A une solution maintenue à 0° de 1 cm^3 de chloroformiate d'éthyle, dans 10 cm^3 de tétrahydrofuranne, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 0,01 mol de α (ou β ou γ) dissous dans 20 à 30 cm^3 de tétrahydrofuranne. Il apparaît immédiatement un précipité. On maintient l'agitation pendant environ 1 h. Le précipité constitué par le chlorhydrate du produit de départ est séparé par filtration sur verre fritté de la solution qui contient le produit attendu.

Cette solution est évaporée et le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool plus ou moins dilué.

Série B. — Nous avons fait réagir sur α-β-γ le chlorure de phénylacétyle, en présence de triéthylamine, le solvant étant constitué par le diméthylformamide.

On prépare une solution de 0,01 mol de α, β ou γ dans 15 cm^3 de diméthylformamide, à laquelle on ajoute 1,4 cm^3 de triéthylamine (0,01 mol). A cette solution refroidie, on ajoute, sous agitation, 1,55 g de chlorure de l'acide phénylacétique (0,01 mol) préalablement diulé dans 5 cm^3 de diméthyl-formamide. Le chlorhydrate de triéthylamine précipite. On maintient l'agitation pendant 1 ou 2 h. On essore et on évapore le filtrat. Le résidu broyé sous un peu d'eau est essoré, recristallisé dans l'alcool dilué puis finalement dans le benzène.

Série C. — Les dérivés de structure guanidique (2) sont obtenus en traitant à l'ébullition pendant plusieurs heures M/100 des composés α, β, γ

par 1,39 g de S-méthylthiourée dans 10 cm³ d'alcool dilué à 50 %. La solution chaude est versée dans un récipient de volume assez grand pour que l'on puisse y ajouter de l'alcool chaud jusqu'à apparition d'un trouble. Les produits qui cristallisent par refroidissement correspondent sensi-

(I) $R-C_6H_4-SO_2-N\langle C_4H_8 \rangle N-NH-R'$

Série.	R.	R'.	Point de fusion (°C).	No
A.....	H	$—COOC_2H_5$	161-164	1
	CH_3	$—COOC_2H_5$	168-170	2
	Cl	$—COOC_2H_5$	173-175	3
B.....	H	$—CO—CH_2—C_6H_5$	141-143	4
	CH_3	$—CO—CH_2—C_6H_5$	175-177	5
	Cl	$—CO—CH_2—C_6H_5$	196-198	6
C.....	H	$—C(NH)NH_2$	235-238	7
	CH_3	$—C(NH)NH_2$	184-185	8
	Cl	$—C(NH)NH_2$	190-194	9
D.....	H	$S=C\langle$ $NH—N\langle C_4H_8 \rangle N—SO_2—C_6H_5$	243 (déc)	10
	CH_3	» » Id. $\rangle N—SO_2—C_6H_4—CH_3$	236 (déc)	11
E.....	H	$—CO—NH—C_6H_5$	244-246	12
	CH_3	$—CO—NH—C_6H_5$	250-252	13
	Cl	$—CO—NH—C_6H_5$	255-257	14
F.....	H	$S=C—NH—C_6H_5$	216-217	15
	CH_3	$S=C—NH—C_6H_5$	215-216	16
	Cl	$S=C—NH—C_6H_5$	222-223	17

blement aux sulfates neutres (1 mol base + SO_4H_2). Ils donnent la réaction de Sakaguchi.

Les bases correspondantes sont libérées par la soude concentrée.

Série D. — Ces produits ont été obtenus par action prolongée du sulfure de carbone sur les composés α et β, en utilisant comme solvant, le tétrahydrofuranne. Il apparaît, après plusieurs jours et parfois plusieurs semaines un précipité (plus abondant à partir de α) qui est recueilli et recristallisé dans un mélange d'eau et de diméthyl-formamide.

Série E *et* F. — Ces composés qui rappellent par leur structure la semicarbazide et la thiosemicarbazide sont facilement obtenus respectivement par action de l'isocyanate ou du sulfoisocyanate de phényle, à la température ordinaire, les substances réagissantes étant préalablement dissoutes ou mélangées avec un peu de tétrahydrofuranne. La réaction se traduit immédiatement dans le premier cas, plus lentement dans le second par l'apparition d'un précipité qui est recueilli

et recristallisé dans un mélange de diméthyl-formamide et d'eau (Rdt 70 à 80 %).

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) A. et CH. LESPAGNOL et B. WILLECOMME, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1719 et 265, série C, 1967, p. 755; *Chimie thérapeutique*, 2, 1967, p. 126.

(2) RATHKE, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 297 et 309; J. ROCHE et coll., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 85-94 et 511-515.

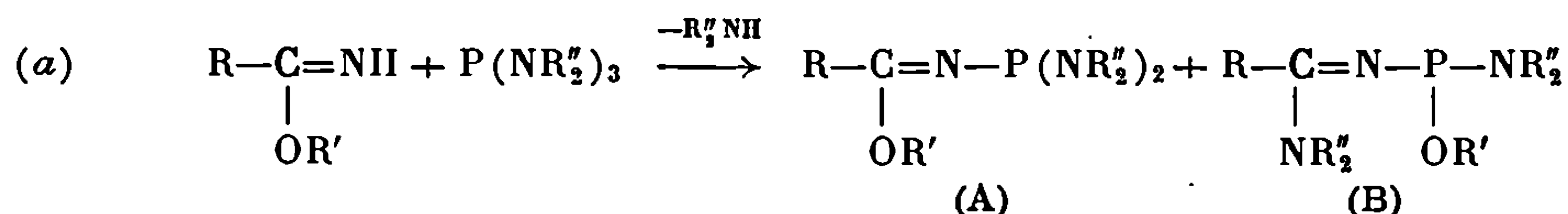
(*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille,
1, place de Verdun, Lille, Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action d'aminophosphines sur quelques imidates d'alcoyle.* Note (*) de MM. **Yves Charbonnel**, **Ramon Burgada** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

Les aminophosphines donnent avec les imidates d'éthyle une réaction de transamination, parfois accompagnée d'un échange fonctionnel entre un groupement amino lié à l'atome de phosphore et le groupement alcoxy de l'imidate.

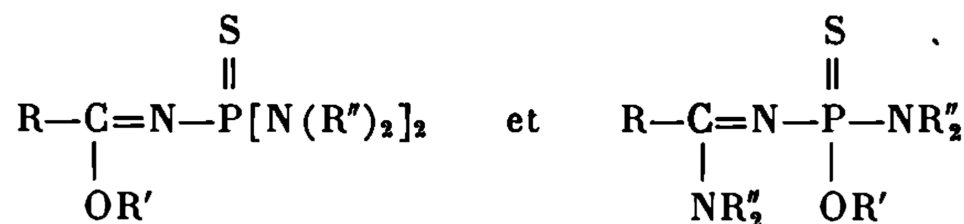
La tris-(diméthylamino) phosphine réagit avec les amines R_2NH selon un processus de transamination avec départ de diméthylamine [1]. Par ailleurs, certains esters (malonates, phénylacétates) donnent lieu à des réactions d'échange du groupement alcoxy OR′ avec le reste NR_2 des aminophosphines pour conduire, d'une part à des amides, d'autre part à des amidophosphites $R'O-P(NR_2)_2$ et $(R'O)_2P-NR_2$ [[1], [2]].

Ainsi les imidates d'alcoyle $R-C(OR')=NH$, qui possèdent un groupement =NH et un reste alcoxy liés à un atome de carbone sp^2 pourraient donner, avec les aminophosphines, deux types de réaction : transamination et réaction d'échange ou de transposition suivant (*a*) :



Nous avons étudié l'action de la tris-(diméthylamino)phosphine ($R''=CH_3$) sur quelques imidates d'éthyle ($R'=C_2H_5$). L'expérience montre que la vitesse et la température de la réaction dépendent de la nature du radical R. C'est ainsi que l'on obtient 98 % de la quantité théorique de dialcoylamine en 2 h à 90°C pour $R = CH_3$ et 70 % en 16 h à 150°C pour $R = i\text{-}C_3H_7$ (tableau I).

L'analyse des composés isolés ou de leurs dérivés soufrés



est en accord avec la formule brute des isomères de position (A) et (B).

TABLEAU I.

Composé.	R.	% amine dégagée.	Température et temps de réaction.		n_D^{20}.	d_4^{20}.
I........	CH_3	98	90°C	2 h	–	–
II........	C_2H_5	70	110	2 h 30	1,500	0,995
III.......	$i\text{-}C_3H_7$	70	150	16	1,468	0,934
IV.......	$C_6H_5CH_2$	60	120–150°C	2 h 30	1,543	1,024
V........	C_6H_5	65	150°C	7 h 30	1,541	1,027
VI.......	$CH_3C_6H_4$	45	150	4	1,540	1,023

L'examen des spectres d'absorption infrarouge de ces composés montre que la position des bandes ν(C=N) indiquée dans le tableau II est comparable tantôt à celle des imidates d'alcoyle située vers 1630-1655 cm^{-1} [(3), (4)], tantôt à celle des amidines trisubstituées située vers 1586-1594 cm^{-1} (5).

Les spectres de R. M. N. de ^{31}P (tableau II) montrent un signal dont le déplacement chimique est situé vers — 100.10^{-6} pour les composés (III), (IV), (V), (VI) et — 128.10^{-6} pour les dérivés (I) et (II); dans les dérivés soufrés le signal apparaît vers — 70.10^{-6}.

TABLEAU II.

A, B : R—C(=N—P[N(CH₃)₂]₂)(OC₂H₅)

C, D : R—C(=N—P(N(CH₃)₂)(OC₂H₅))(N(CH₃)₂)

Composé n°	δ(^{31}P) (10^{-6}).	δ(^{31}P) du dérivé soufré.	ν(C=N) (cm^{-1}).	A. δ(^1H).	A. J(H_P) (c/s).	B. δ(^1H).	B. J(H–H) (c/s).	C. δ(^1H).	D. δ(^1H).	D. J(H_P) (c/s).
I.....	—141 (*) —128,8	– —71,3	– 1592	– –	– –	– –	– –	– 2,62	– 3,75	– 7
II....	—128,1	—69,4	1585	–	–	–	–	2,60	3,80	7
III...	— 97,1	—70	1655	2,65	9	4,10	7	–	–	–
IV...	–	–	1655	2,60	9	4,05	7	–	–	–
V....	—104,4+ — 99,5	—69,8	1653	2,36	9	4,10	7	–	–	–
VI...	—104,4+ — 99,7	–	1654	2,68 2,65	8,7	4,10	7	–	–	–

A. =N—P[N(CH₃)₂]₂. B. —C(=)—OC$\underline{H}_2$—CH₃.

C. =C(—)—N(CH₃)₂. D. —P(—)—O—CH₂—.

(*) Le signal observé à 141.10^{-6} d'intensité variable, selon les opérations (entre 15 et 40 %) et qui apparaît également au cours du temps dans les spectres des composés (II) et (III) conservés en tube scellé, n'a pas été encore attribué.

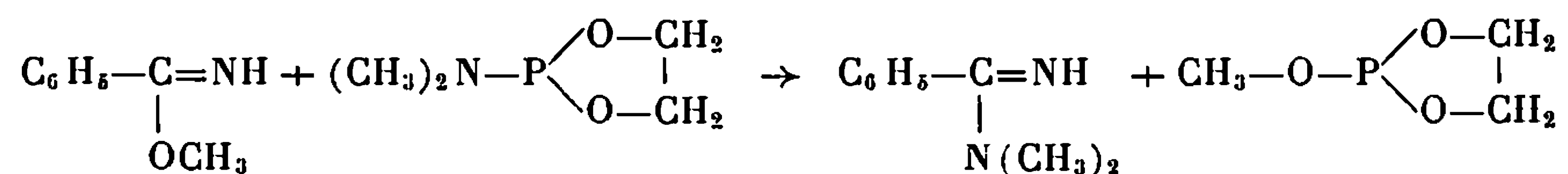
+ Les deux signaux observés pour (V) et (VI) pourraient être attribués à des isomères de conformation.

Les spectres de R. M. P. des composés (I) et (II) (tableau II) montrent, en particulier, un signal simple correspondant à un radical $—N(CH_3)_2$ lié à un atome de carbone, un doublet attribuable à un radical $—N(CH_3)_2$ lié à l'atome de phosphore et un signal complexe pour le méthylène du groupement éthoxyle; on observe, dans le cas des composés (III), (IV), (V) et (VI) un doublet correspondant à deux radicaux $—N(CH_3)_2$ liés à l'atome de phosphore et un quadruplet simple pour le méthylène du groupement éthoxyle.

Ces résultats permettent, dans les conditions de réaction indiquées, d'attribuer la structure (B) aux composés (I) et (II) et la structure (A) aux composés (III), (IV), (V) et (VI).

Nous poursuivons actuellement l'étude de ces réactions et celle des mécanismes réactionnels avec des imidates de méthyle et d'autres amino-

phosphines : par exemple, nous pouvons déjà dire que les imidates de méthyle conduisent plus facilement que les imidates d'éthyle aux composés (B); d'autre part, l'action du benzimidate de méthyle sur le diméthylamino-2 dioxaphospholane-1.3.2 nous a donné, avec un assez bon rendement, la N, N-diméthylbenzamidine suivant la réaction :



Partie préparative. — On chauffe le mélange stœchiométrique d'imidate d'éthyle et d'aminophosphine tout en l'agitant : l'amine dégagée est entraînée par un courant d'azote sec et recueillie dans une solution acide titrée, ce qui permet d'en suivre le dégagement en fonction du temps (tableau I). Après réaction, le mélange est distillé sous une pression de 0,05 mm de mercure. Les produits obtenus, très hygroscopiques, ont été quelquefois stabilisés par addition de soufre puis repurifiés.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre « Perkin-Elmer » mod. 125, les produits étant disposés en film entre lames de CaF_2.

Les spectres de R. M. N. de ^{31}P des échantillons liquides sans solvant ont été enregistrés sur un spectromètre « Perkin-Elmer » R 10, les déplacements chimiques étant mesurés en millionièmes par rapport à H_3PO_4 à 85 % et comptés négativement vers les champs faibles. Les spectres de R. M. P. ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian HA 100 » émettant à 100 MHz, les échantillons étant dissous dans C_6D_6. Les déplacements chimiques ont été mesurés en millionièmes par rapport au TMS (référence interne) et comptés positivement vers les champs faibles.

Les analyses centésimales ont été effectuées au service central de microanalyse du C. N. R. S.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.
(2) R. Burgada, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1532.
(3) P. Reynaud et C. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2997-2999.
(4) B. G. Baccar, *Thèse*, Université de Toulouse, 1967, n° 305.
(5) J. Fabian, V. Delaroff et M. Legrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 287-292.

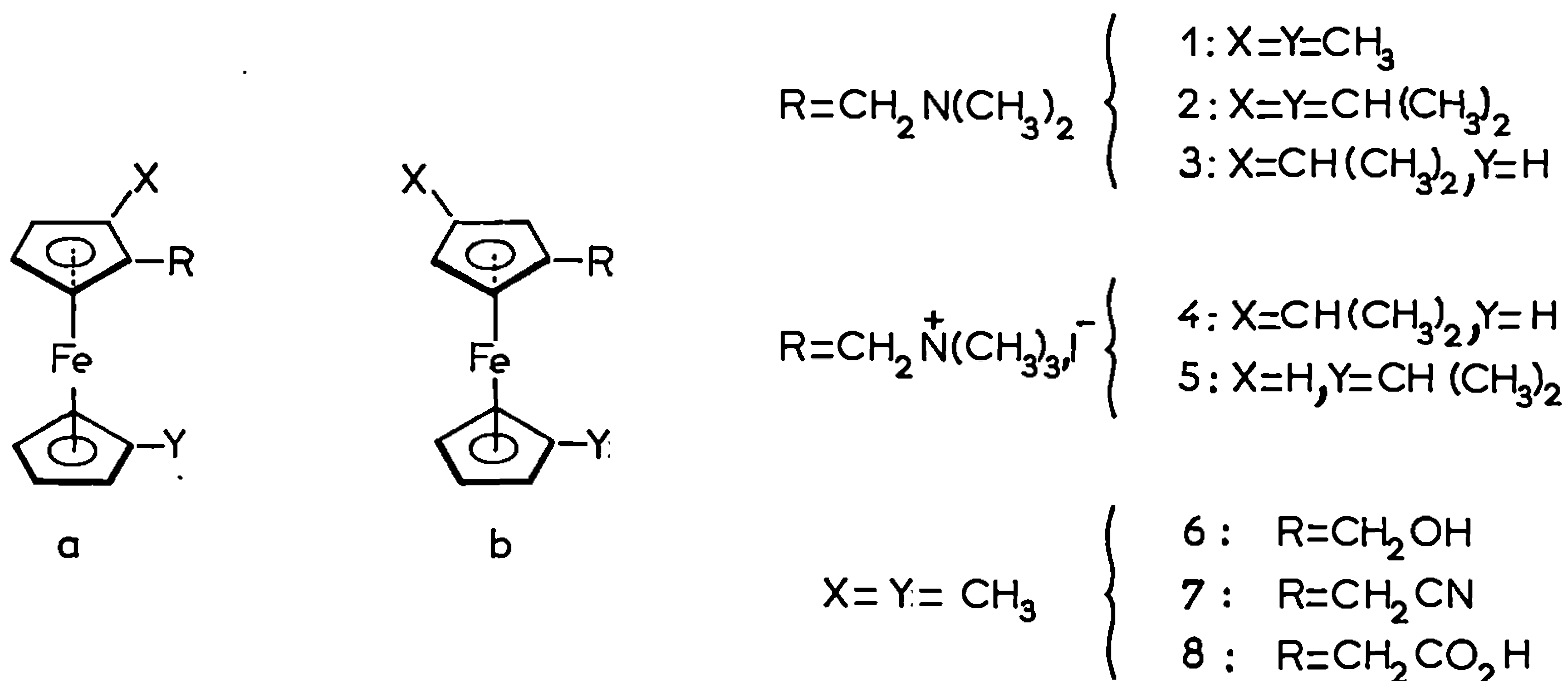
(*Laboratoires de Chimie M. P. C. IV
et Chimie physique II, Nouvelle Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des produits de diméthylaminométhylation de monoalcoyl- et de dialcoyl-1.1′ ferrocènes et de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Pierre Dixneuf** et **René Dabard**, transmise par M. Henri Normant.

Diméthylaminométhylation du diméthyl-1.1′ ferrocène, du diisopropyl-1.1′ ferrocène et de l'isopropylferrocène. Détermination des structures par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué les résultats de diméthylaminométhylation du méthylferrocène et établi les structures des dérivés obtenus par une méthode chimique. Nous exposerons ici les résultats relatifs à la diméthylaminométhylation du diméthyl-1.1′ ferrocène, du diisopropyl-1.1′ ferrocène et de l'isopropylferrocène.

Diméthylaminométhylations. — La réaction a été effectuée en opposant des proportions équimoléculaires de diméthyl-1.1′ ferrocène et de N, N, N′, N′-tétraméthyldiaminométhane.



A partir de 25,7 g de diméthyl-1.1′ ferrocène nous avons obtenu, après chromatographie sur colonne d'alumine, 7,8 g de diméthyl-2.1′ diméthylaminométhylferrocène 1 *a*, $É_{0,4}$ 121-122°C [litt. ([2]) $É_{0,1}$ 80°C], $d^{17} = 1{,}159$, picrate ($C_{21}H_{24}FeN_4O_7$), F 102-103°C, iodure de triméthylammonium quaternaire, $F_{déc}$ 210-212°C [litt. ([2]) F 194-195°C] et 9,9 g de diméthyl-3.1′ diméthylaminométhylferrocène 1 *b*, $É_{0,4}$ 124-125°C [litt. ([2]) $É_{0,2}$ 94°C], $d^{17} = 1{,}161$, picrate ($C_{21}H_{24}FeN_4O_7$), F 132°C, iodure de triméthylammonium quaternaire, $F_{déc}$ 192-194°C [litt. ([2]) F 175-176°C]; on isole également 1,4 g d'un mélange complexe de diamines.

Une réaction identique appliquée à 0,10 mole de diisopropyl-1.1′ ferrocène et 0,15 mole de N, N, N′, N′-tétraméthyldiaminométhane donne 3,1 g de diisopropyl-2.1′ diméthylaminométhylferrocène 2 *a* ($C_{19}H_{29}FeN$), $É_{0,2}$ 139,5-140°C, picrate ($C_{25}H_{32}FeN_4O_7$), F 143-144°C, 22,2 g de diisopropyl-3.1′ diméthylaminométhylferrocène 2 *b* ($C_{19}H_{29}FeN$), $É_{0,2}$ 131°C,

picrate ($C_{25}H_{32}FeN_4O_7$), F 72-73°C, iodure de triméthylammonium quaternaire ($C_{20}H_{32}FeIN$), $F_{déc}$ 178-180°C et 2,2 g d'un mélange de diamines.

Pour connaître l'importance de l'empêchement stérique sur l'orientation de la substitution, nous avons également aminométhylé l'isopropylferrocène. A partir de 0,15 mole d'isopropylferrocène, de 0,15 mole de N, N, N', N'-tétraméthyldiaminométhane et de 0,20 mole de paraformaldéhyde, on obtient après une première chromatographie sur alumine : 39 g d'un mélange de trois monoamines et 5,1 g de diamines. Par chromatographies successives du mélange des monoamines on isole finalement 1 g de l'isopropyl-2 diméthylaminométhylferrocène 3 *a* ($C_{16}H_{23}FeN$), $É_{0,2}$ 120-121°C et 30,3 g d'un mélange des deux autres amines présentant des R_f voisins. Ces deux amines sont transformées en leurs iodures d'ammonium quaternaire que l'on sépare par cristallisation fractionnée dans l'alcool. On obtient ainsi, à partir de 21 g de mélange de sels, 5,8 g d'iodure de l'isopropyl-1' trimétbylammoniométbylferrocène 5 ($C_{17}H_{26}FeIN$), $F_{déc}$ 200-202°C et 2 g d'iodure de l'isopropyl-3 triméthylammoniométhylferrocène 4 *b* ($C_{17}H_{26}FeIN$), F 196-198°C.

Dérivés. — L'hydrolyse alcaline des iodures d'ammonium quaternaire conduit aux alcools correspondants. On isole en outre de faibles quantités des éthers symétriques. Les alcools sont purifiés par chromatographie sur alumine désactivée et basique. Les iodures d'ammonium quaternaire des amines 1 *a* et 1 *b* conduisent respectivement au diméthyl-2.1' hydroxyméthylferrocène 6 *a* ($C_{13}H_{16}FeO$), F 39,5-40,5°C et au diméthyl-3.1' hydroxyméthylferrocène 6 *b* ($C_{13}H_{16}FeO$), F 4-6°C.

L'action du cyanure de potassium en solution aqueuse permet l'accès aux acétonitriles hydrolysables en acides ferrocénylacétiques.

Ainsi l'iodure dérivé de l'amine 1 *a* conduit au diméthyl-2.1' ferrocénylacétonitrile 7 *a* ($C_{14}H_{15}FeN$), $É_{0,3}$ 141-142°C, n_D^{22} 1,589 puis à l'acide diméthyl-2.1' ferrocénylacétique 8 *a* ($C_{14}H_{16}FeO_2$), F 126-127°C. De même l'iodure d'ammonium de l'amine 1 *b* conduit au diméthyl-3.1' ferrocénylacétonitrile 7 *b* ($C_{14}H_{15}FeN$), $É_{0,3}$ 141-142°C, n_D^{21} 1,592 puis à l'acide diméthyl-3.1' ferrocénylacétique 8 *b* ($C_{14}H_{16}FeO_2$), F 66-67°C.

Analyse spectroscopique des structures. — Pour identifier les composés obtenus nous avons comparé leurs caractéristiques spectrales avec celles des dérivés analogues du méthylferrocène dont nous avons établi précédemment la structure [1]. Nous avons également utilisé comme produits de référence le méthyl-2 hydroxyméthylferrocène F 51°C [4], le méthyl-3 hydroxyméthylferrocène [1], le méthyl-1' hydroxyméthylferrocène [5], le méthyl-2 bis-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène ($C_{13}H_{16}FeO_2$), F 72-73°C et le méthyl-3 bis-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène ($C_{13}H_{16}FeO_2$), F 66-67°C. Ces alcools ont été obtenus par hydrolyse des iodures d'ammonium quaternaire correspondants [1].

L'étude infrarouge de ces familles montre que tous les dérivés possédant une homodisubstitution absorbent vers 650 et 750 cm^{-1}, mais ces absor-

ptions apparaissent systématiquement à des longueurs d'onde plus courtes pour les dérivés homodisubstitués-1.2 que pour leurs isomères-1.3. De plus, dans la région comprise entre 900 et 970 cm^{-1}, les spectres de tous les dérivés-1.3 présentent deux bandes d'égale intensité vers 925 et 950 cm^{-1} alors que ceux des dérivés-1.2 n'en présentent généralement qu'une seule dans cette région vers 925 cm^{-1}. Ces critères d'identification nous ont permis d'attribuer la structure indiquée pour les composés 1 *a*, 1 *b*, 2 *a*, 2 *b*, 3 *a* et 4 *b* et leurs dérivés.

Ces structures sont confirmées par R. M. N. En effet, les protons du groupement méthylène des diméthylaminométhylferrocènes substitués en position 2 du cycle ne sont pas équivalents [(3), (6), (7)] et présentent un couplage du type AB.

Amines/CCl_4 (8).	CH_2 ($\lvert\delta\rvert.10^{-6}$).	J_{AB}(Hz).	$\Delta\nu_{AB}$(Hz).
1 *a*	3,15	12,5	17,5
2 *a*	3,13	12,5	41,5
3 *a*	3,16	12,5	41,5

On observe de plus, pour les amines 1 *a*, 2 *a* et l'alcool 6 *a*, que les protons du groupement alcoyle situé en position 2 du cycle ne sont pas équivalents à ceux du groupement identique fixé sur l'autre cycle.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) R. DABARD et P. DIXNEUF, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 324.
(2) Les caractéristiques reportées ici sont celles obtenues tout récemment par Pauson et coll. (3) qui ont utilisé des conditions opératoires analogues à celles que nous indiquons.
(3) P. L. PAUSON, M. A. SANDHU, W. E. WATTS, R. C. HALEY et G. R. KNOX, *J. Chem. Soc.*, 19, 1967, p. 1847.
(4) K. SCHLÖGL et M. FRIED, *Monatsh. Chem.*, 95, 1964, p. 576.
(5) A. N. NESMEYANOV, S. S. CHURANOV, YU. A. USTYNYUK et E. G. PEREVALOVA, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Khim.*, 1966, p. 1648.
(6) G. R. KNOX, P. L. PAUSON et G. V. D. TIERS, *Chem. and Ind.*, London, 1959, p. 1046.
(7) D. W. SLOCUM, B. W. ROCKETT et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1964, p. 53.
(8) Spectromètre « Varian », A-60-A, 60 MHz.

(*Laboratoire de Chimie organique E, Faculté des Sciences de Rennes, quai Dujardin, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES OU CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure d'une énergie d'activation par détermination de l'intensité d'un faisceau moléculaire. Cas de la dissociation de l'hydrure de sodium.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Venien**, transmise par M. Alfred Kastler.

L'intensité du faisceau moléculaire qui s'échappe d'un four contenant le corps à décomposer est proportionnelle à la vitesse de réaction, et, dans certains cas, permet l'évaluation directe de la constante de vitesse.

Le sodium liquide chauffé entre 250 et 300°C sous une pression d'hydrogène de 1 atm dissout une certaine quantité d'hydrogène. Nous avons étudié l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du composé obtenu.

Le composé est placé dans un four muni d'une ouverture rectangulaire de 10 mm de haut et de 0,15 mm de large. Le tout est contenu dans une enceinte où règne une pression de 10^{-8} torr. En face de l'ouverture, se trouve un analyseur de gaz à quadrupole, réglé sur la masse 2, qui mesure la quantité d'hydrogène s'échappant du four.

Soit dN_3/dt le nombre de molécules qui s'échappent du four en 1 s, N_2 le nombre de molécules gazeuses qu'il contient, et dN_1/dt le nombre de molécules d'hydrogène produites par seconde par la décomposition. On a

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{1}{4} S . N_2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

S étant la surface de l'ouverture, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et m la masse d'une molécule gazeuse.

On a

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_3}{dt}.$$

L'intégration en fonction du temps donne

$$N_2 = \frac{1}{A\sqrt{T}} \frac{dN_1}{dt} \left(1 - e^{-A\sqrt{T}.t}\right),$$

d'où

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{dN_1}{dt} \left(1 - e^{-A\sqrt{T}.t}\right),$$

qui, au bout d'un temps suffisamment long, conduit à

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_3}{dt}.$$

Pour chaque température, à l'équilibre, le nombre de molécules qui s'échappent du four est égal au nombre de molécules produites par la décomposition. Le signal délivré par l'analyseur de gaz, diminué de la valeur correspondant à la pression partielle d'hydrogène de l'atmosphère résiduelle contenue dans l'enceinte à vide, est donc proportionnel à la vitesse de décomposition. Nous appellerons I cette quantité.

La vitesse de décomposition est donnée par $v = K(x)^n$, x étant l'activité du composé étudié et n l'ordre de la réaction. Si la quantité de produit décomposé est faible pendant le temps d'une expérience, x peut être considéré comme constant et la vitesse de réaction est proportionnelle à la constante de vitesse K. Le logarithme népérien de I est donc une fonction linéaire de 1/T, puisque

$$K = C e^{-\frac{E^*}{kT}}$$

$$\text{Log} I = -\frac{E^*}{kT} + \text{Cte}.$$

Le four est porté à 250°C pendant le temps nécessaire pour obtenir un débit constant à sa sortie. On laisse alors refroidir l'ensemble. La vitesse de refroidissement est suffisamment lente pour qu'on puisse considérer que l'équilibre gazeux à l'intérieur du four soit toujours réalisé. De plus, la vitesse de décomposition diminuant avec la température, on peut supposer la quantité de produit non décomposé comme constante pendant la durée du refroidissement.

En réalisant quatre expériences successives sur le même échantillon, les points représentant le logarithme de I en fonction de 1/T s'alignent parfaitement pour chaque expérience. Par contre, les pentes des droites obtenues varient. Les énergies d'activation correspondantes sont reportées dans le tableau ci-dessous.

1re expérience..................	19,5 kcal/mole
2e »	21,8 »
3e »	23 »
4e »	24 »

Ces résultats semblent indiquer que l'énergie d'activation augmente avec le degré d'avancement de la réaction.

L'énergie d'activation de la décomposition de l'hydrure de sodium a été déterminée par Addison, Pulham et Roy [2] qui annoncent une valeur de 24,9 kcal/mole. Il semblerait donc qu'en plus de la formation d'hydrure, l'action de l'hydrogène sur le sodium liquide conduise à

des composés non définis dont les conditions de décomposition ne sont pas constantes.

(*) Séance du 17 avril 1968.
(1) P. Kusch et W. V. Hughes, *Handbuch der Physik*, 37, n° 1, 1959, p. 4.
(2) C. C. Addison, R. J. Pulham et R. J. Roy, *J. Chem. Soc.*, décembre 1964, p. 4895.

(Faculté des Sciences
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation d'ions négatifs dans l'alcool allylique et l'acroléine.* Note (*) de MM. **Lucien Bouby**, **Robert N. Compton** et Mlle **Annie Souleyrol**, présentée par M. Georges Champetier.

On détermine la nature des ions fragments formés par attachement électronique dissociatif sur l'alcool allylique et l'acroléine. L'ion-parent n'est mis en évidence que pour l'acroléine.

Deux méthodes sont généralement utilisées pour l'étude des ions négatifs en phase gazeuse :

— La spectrométrie de masse : la molécule étudiée est considérée comme isolée (la pression dans la chambre de collision est de l'ordre de 10^{-5} torr); l'emploi de faisceaux d'électrons monocinétiques permet de mettre en évidence les processus d'attachement dissociatif.

— Les techniques « haute pression » : l'étude de l'attachement se fait dans un gaz (pression de l'ordre de 1 à 100 torr); on ne dispose plus d'électrons monocinétiques : les énergies électroniques sont distribuées autour d'une valeur moyenne, fonction de la nature du gaz et du rapport E/P (E, champ électrique dans l'enceinte; P, pression du gaz); mais cette technique permet d'étudier les processus à trois corps, en particulier la formation d'ions-parents par attachement non dissociatif.

Nous utilisons ces deux méthodes pour l'étude de la formation d'ions négatifs dans l'alcool allylique ($CH_2=CH-CH_2OH$) et l'acroléine ($CH_2=CH-CHO$) par attachement d'électrons lents d'énergie inférieure à 2 eV.

A. Expériences « haute pression ». — La technique utilisée a déjà été décrite dans une précédente Note (1).

Alcool allylique. — La fréquence d'attachement déterminée pour des électrons thermiques (E/P $\rightarrow$ 0) dépend du degré de pureté de l'échantillon (2) :

— pour un échantillon à 0,03 % d'impuretés :

$$\nu = 0,75.10^{-12} s^{-1} cm^3.mol^{-1};$$

— pour un échantillon à 1,2 % d'impuretés :

$$\nu = 23.10^{-12} s^{-1}.cm^3.mol^{-1}.$$

Nous en concluons que l'attachement observé est un attachement résiduel dû à l'impureté présente dans l'alcool allylique. Rappelons (1) que certains composés tels que le biacétyle ont une fréquence d'attachement si élevée ($\nu = 3.10^{-8} s^{-1}.cm^3.mol^{-1}$) qu'une impureté de ce type peut être vraisemblablement la cause des phénomènes observés.

Acroléine. — Comme le montre la figure, nous observons un processus d'attachement qui croît très rapidement quand E/P $\rightarrow$ 0 (c'est-à-dire

quand l'énergie des électrons tend vers la valeur thermique). Nous avons repéré sur les abscisses, pour chaque gaz porteur, les zones de E/P pour lesquelles l'énergie moyenne des électrons reste thermique. Par ailleurs, la fréquence d'attachement est une fonction linéaire de la pression totale du mélange gazeux, ce qui indique un processus d'attachement à trois corps :



$$\text{Acroléine} + e^- + \text{M} \rightarrow \text{ion négatif},$$

la vitesse de formation de l'ion est de la forme

$$-\frac{dn_e}{dt} = \frac{d}{dt}[\text{ion}] = \text{K} n_{\text{A}} n_e n_{\text{M}},$$

n_{A}, n_{M}, n_e étant respectivement les concentrations de l'acroléine, du troisième corps et des électrons. Par définition, $\nu = \text{K}\, n_{\text{M}}$.

Nous reportons dans le tableau I les valeurs de la constante d'attachement à trois corps K pour différents gaz porteurs.

TABLEAU I.

Valeurs de K *en* 10^{-30} $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}.\text{mol}^{-2}$ *pour l'attachement des électrons thermiques sur l'acroléine* (T = 290°K).

Gaz porteur...	C_2H_4.	CO_2.	CH_3OH.	H_2S.	NH_3.	C_6H_6.
K...........	19	105	1150	1650	31	175

Le coefficient K est très variable d'un gaz porteur à l'autre, ce qui laisse à penser que de fortes interactions entre l'anion et le gaz porteur déterminent la grandeur de K; les ions négatifs des aldéhydes et cétones ont une structure radicalaire et possèdent donc la réactivité des radicaux libres à laquelle s'ajoutent les forces de polarisation à grande distance ([3]).

B. EXPÉRIENCES DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — Nous avons utilisé un spectromètre de masse à temps de vol « Bendix », spécialement adapté à l'étude des ions négatifs ([4]) et muni d'une source d'électrons quasi monoénergétiques (ΔE = 0,1 eV). Les ions dont la durée de vie est inférieure à 10^{-6} s ne sont pas détectés.

Alcool allylique. — Les résultats sont reportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

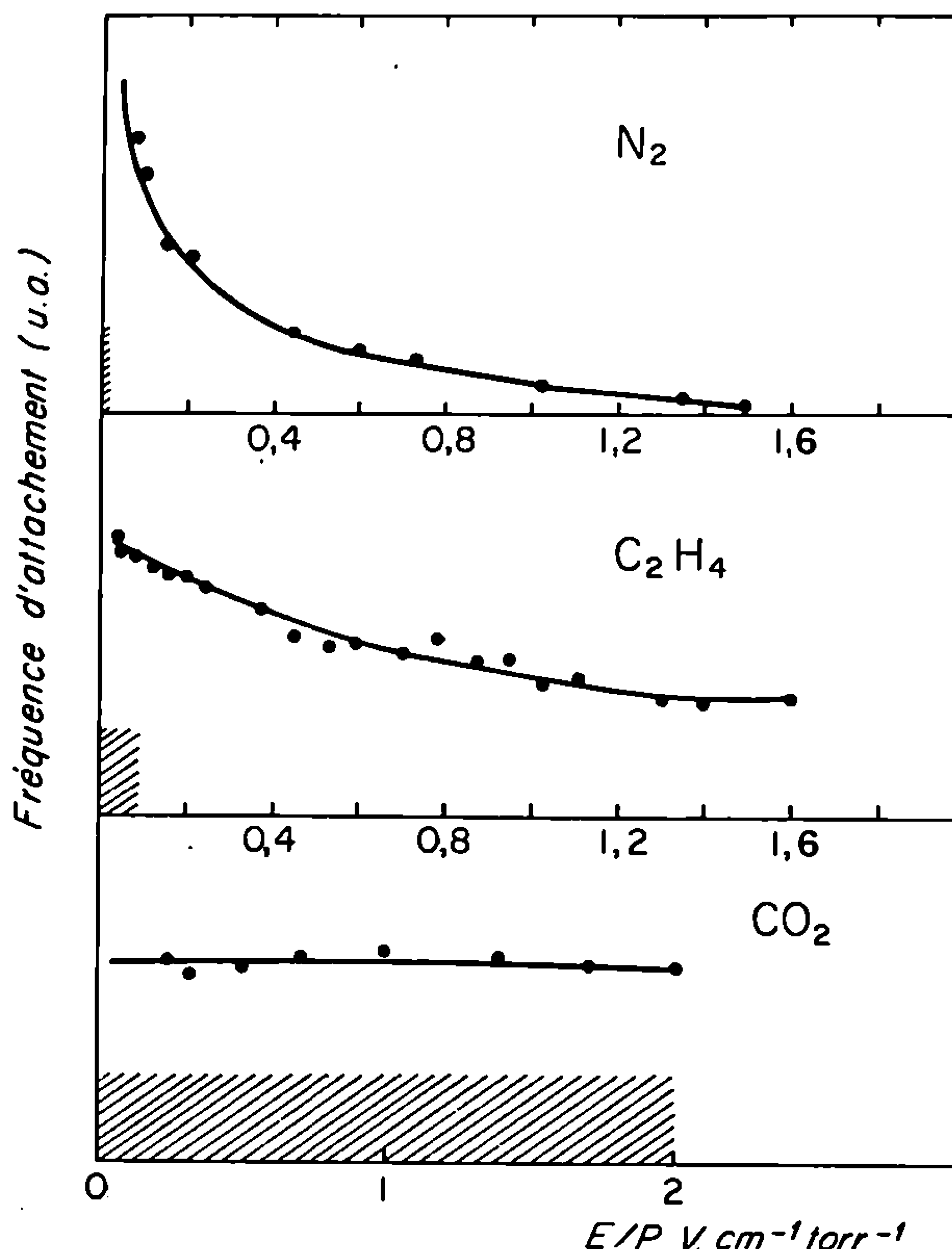
Ions observés.	Potentiel d'apparition. (eV).	Position du maximum (eV).	Abondance relative.
$C_3H_5O^-$...........	1,0	1,2	68
OH^-..............	1,90	1,95	58
O^-................	–	6 et 9	60

On n'observe pas d'ions parents $C_3H_6O^-$ pour des électrons d'énergie nulle (cette énergie « nulle » étant définie par le potentiel d'apparition de SF_6^- dans SF_6). Nous retrouvons les fragmentations caractéristiques des alcools primaires saturés ([5]), à savoir rupture des liaisons $C_3H_5O—H$ et

C_3H_5—OH. Ces résultats préliminaires semblent indiquer que l'ion OH^- est formé avec une énergie cinétique faible ; en effet, D(C_3H_5—OH) = 3,7 eV ([6]), AE (OH) 1,78 ([7]) ; la différence correspond au potentiel d'apparition observé pour OH^-. Par ailleurs, si l'on admet que

$$D(C_3H_5O-H) = D(C_3H_7O-H)$$

dans l'alcool isopropylique (5,2 eV) ([6]), on obtient pour l'affinité électronique du radical C_3H_5O la valeur d'au moins 4,2 eV.



Variation de la fréquence d'attachement de l'acroléine en fonction de E/P; gaz porteurs azote, éthylène, gaz carbonique. En hachuré, zones de E/P pour lesquelles l'énergie moyenne des électrons est thermique.

Acroléine. — Les expériences sont difficilement reproductibles, probablement à cause de la polymérisation facile de ce composé [([8]), ([9])]. Si l'échantillon de vapeur ne contient que le monomère, on n'observe pas d'ions négatifs dans le domaine 0-2 eV ; si l'échantillon est un mélange de monomère et de polymère (queue de distillation) on observe les ions de masse 45, 56, 59 et 70 pour des électrons d'énergie comprise entre 0,3 et 1 eV. Il est probable que certains de ces ions résultent d'un processus d'attachement dissociatif sur un dimère de l'acroléine, mais les résultats sont encore trop fragmentaires pour conclure.

CONCLUSIONS. — Les expériences effectuées à haute pression montrent qu'il y a attachement d'électrons thermiques sur l'acroléine et que cet attachement est non dissociatif (formation d'un ion parent); la durée de vie de cet anion est inférieure à 10^{-6} s puisque nous ne l'avons pas observé en spectrométrie de masse. Les impuretés présentes dans l'alcool allylique masquent peut-être un processus d'attachement non dissociatif, mais, de toutes façons, d'intensité beaucoup plus faible que dans le cas de l'acroléine. Ceci confirme nos observations précédentes ([1]), à savoir que l'attachement non dissociatif est important pour les molécules conjuguées.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) L. BOUBY, F. FIQUET-FAYARD et H. ABGRALL, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4059.

([2]) Mme Bienvenue, du laboratoire de M. le Professeur Dubois, a bien voulu effectuer les purifications et analyses chromatographiques de l'alcool allylique.

([3]) G. BERTHIER et J. SERRE, *The chemistry of carbonyl group*, chap. I, Inter. Publ., New York, 1966.

([4]) L. G. CHRISTOPHOROU, R. N. COMPTON, G. S. HURST et P. W. REINHARDT, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 4273.

([5]) C. E. MELTON, P. S. RUDOLPH, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1485.

([6]) E. W. R. STEACIE, *Atomic and Free Radical Reactions*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1954.

([7]) S. J. SMITH et L. M. BRANSCOMB, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1657.

([8]) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, VII, Masson, Paris, 1950, p. 539.

([9]) R. C. SCHULZ, *Ang. Chem.*, 76, 1964, p. 357.

(*Laboratoire de Collisions électroniques,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 490, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Aspect particulier de la sublimation du magnésium.* Note (*) de MM. PIERRE BELIN et BERNARD BAUINET, présentée par M. Georges Champetier.

A 580°C et sous 10^{-3} torr, la sublimation du magnésium semble essentiellement se produire à la suite du décollement des films superficiels.

La sublimation du magnésium a d'abord fait l'objet d'études thermodynamiques qui ont abouti à la détermination de relations du type $\log_e p = f(T)$, — p étant la tension de vapeur du métal à la température T ([1]) — et d'études cinétiques au cours desquelles on a défini la vitesse de sublimation ([2]).

L'intervention de ce phénomène a été mise en évidence au cours de différents processus superficiels. Ainsi, le décollement des films protecteurs



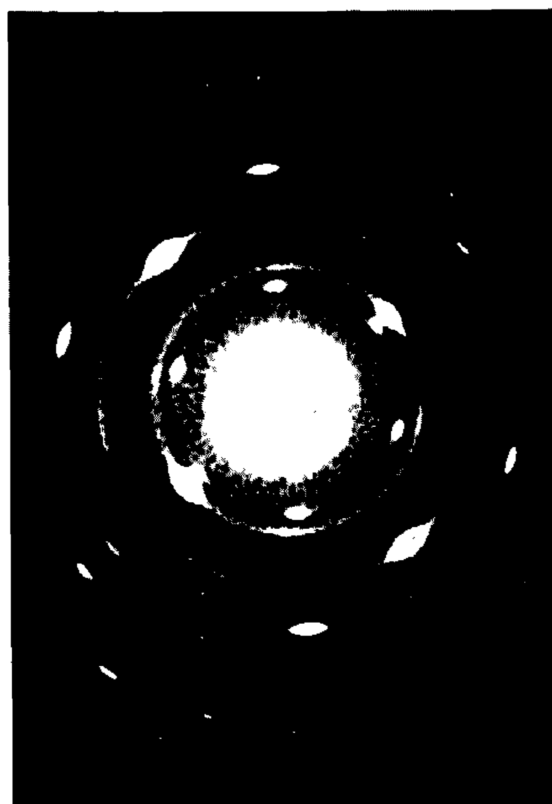
Fig. 1.

au cours des traitements thermiques ne se produit, sous basses pressions ou dans des atmosphères inertes, qu'aux températures où la tension de vapeur du magnésium devient appréciable. De plus, la sublimation du métal peut entraîner une réaction directe de la vapeur de magnésium avec l'atmosphère gazeuse environnante, dans des conditions favorables de température et de pression ([3]).

Il semble logique d'admettre *a priori*, que si les films superficiels protègent le métal de toute attaque corrosive extérieure tant qu'ils sont entièrement recouvrants, ils jouent un rôle identique lors de la sublimation du magnésium. Celle-ci ne se produirait donc que lorsque la couche superficielle présente des fissurations assurant un contact direct entre le métal et l'atmosphère extérieure. Telle est d'ailleurs l'hypothèse avancée par S. Bokhstein, M. Bronfin, A. Joukhovistskia, L. Kichkin et B. Marichev ([4]).

Les expériences que nous allons décrire nous ont cependant conduits à envisager un processus légèrement différent.

EXPÉRIENCES FONDAMENTALES. — Lorsqu'un échantillon lamellaire de magnésium nucléaire (99,7 % de magnésium pur) est chauffé sous une pression de 10^{-3} torr à une température de 560°C, on constate qu'au bout de 30 mn environ le film superficiel se sépare de son support métallique; ce dernier présente un aspect brillant, mais sa surface est dépourvue de planéité, comme nous l'avons précédemment montré ([2]).



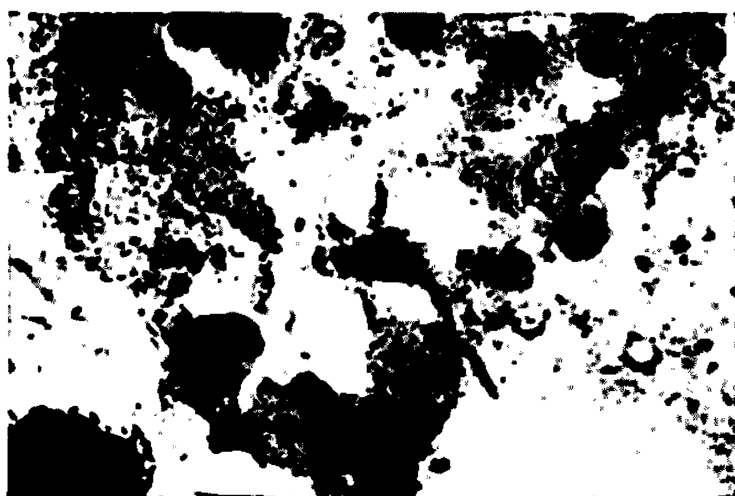


Fig. 2.

Fig. 3.

En opérant sous la même pression, mais à la température de 580°C nous constatons qu'après 30 à 40 mn de chauffage, le métal s'est presque complètement sublimé. En fin d'expérience, seuls subsistent à peu près intacts les films superficiels qui recouvraient l'échantillon initial.

Ce phénomène se produit surtout lorsque la plaquette est placée verticalement dans le tube laboratoire. Dans ce cas, si l'essai a été arrêté prématurément, on constate que le magnésium non sublimé reste essentiellement fixé à la partie inférieure des films comme le montre la macrophotographie représentée sur la figure 1. Signalons dès à présent que les examens superficiels par microscopie révèlent la présence de traces de métal disséminées et adhérentes au film.

EXAMEN DES FILMS SUPERFICIELS OBTENUS APRÈS SUBLIMATION. — La manipulation des films exige beaucoup de précautions car ils tombent en poussière au moindre choc.

Par observation au microscope photonique — par transmission entre lame et lamelle, ou par réflexion au microscope métallographique en collant délicatement une parcelle de film sur un miroir mis à la place de l'objet —

on peut remarquer la présence de taches brillantes de magnésium adhérant à l'échantillon.

Au microscope électronique « Siemens » du laboratoire de Physique du Collège Scientifique Universitaire, les images obtenues par transmission à travers un prélèvement du film déposé sur une grille porte objet présentent toutes des taches noires qui sont le plus souvent circulaires (*fig.* 2) : l'interprétation des diagrammes de microdiffraction de ces taches montre qu'il s'agit de magnésium légèrement oxydé (*fig.* 3). Les films peuvent être quelquefois continus mais, le plus souvent ils présentent des fissurations d'importance variable. Néanmoins puisque des films peuvent être exempts de fissurations, le rôle de ces dernières n'apparaît pas aussi prépondérant qu'on l'a envisagé jusqu'à présent et d'ailleurs l'aspect de l'échantillon de la figure 1 indique que le métal n'a pu s'échapper vers l'extérieur qu'après un décollement de la pellicule superficielle le long d'une arête limitant la plaquette initiale.

Nous envisagerons dans une prochaine publication l'étude de la structure superficielle des films.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) DUSHMANN, *Vacuum Technic*, 1951; O. KUBACHEWSKI et E. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, 1956.

(2) DUSHMANN, *Ibid.*; V. M. AMONENKO, L. M. RIABCHIKOV et G. F. TIKHINSKI, *Ukrainskii Fiz. Journal*, 9, n° 1, 1964, p. 75.

(3) E. A. GULBRANSEN, *Trans. Electrochem. Soc.*, 87, 1945-1946, p. 589; M. L. BOUSSION, L. GRALL et R. CAILLAT, *Rev. Metall.*, 54, 1957, p. 185; R. DARRAS, J. PAÏDASSI et F. LEROY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869 et 2753.

(4) S. E. BOKHSTEIN, M. B. BRONFIN, A. A. JOUKHOVITSKI, S. T. KICHKIN et V. A. MARICHEV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Metall.*, n° 2, 1966, p. 177.

(5) P. BELIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4715.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Faculté des Sciences d'Orléans, C. S. U. de Tours,
parc de Grandmont, Tours, Indre-et-Loire.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des catalyseurs* MoO_3 *sur alumine et* Cr_2O_3 *sur alumine. Influence de la structure cristallographique de l'alumine sur la formation des ions paramagnétiques* Mo^{5+} *et* Cr^{5+}. Note (*) de

Mme **Jacqueline Masson**, M. **Bernard Delmon** et Mme **Jacqueline Nechtschein**, transmise par M. Louis Néel.

Les catalyseurs MoO_3 sur alumine et Cr_2O_3 sur alumine présentent, après activation, des ions paramagnétiques identifiés comme étant des ions Mo^{5+} pour les premiers et Cr^{5+} pour les seconds. Cet article traite des conditions de formation des ions Mo^{5+} et Cr^{5+} suivant la structure cristallographique de l'alumine. Contrairement à l'alumine α, l'alumine γ est très favorable à la formation de ces ions.

Les catalyseurs Cr_2O_3 ou MoO_3 sur alumine sont très actifs en polymérisation d'oléfines. Plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont trouvé un parallélisme très net entre la teneur en ions Cr^{5+} ou Mo^{5+} et l'activité catalytique en polymérisation d'éthylène.

Ces deux types de catalyseurs sont généralement préparés par imprégnations à sec d'un support, les uns avec une solution d'acide chromique, et les autres par une solution de paramolybdate d'ammonium. Les catalyseurs au chrome sont séchés, puis activés par calcination à l'air à 500°C ou chauffage sous vide à 400°C. Les catalyseurs au molybdène subissent une calcination à l'air à 550°C, suivie d'une réduction dans un courant d'hydrogène à des températures comprises entre 300 et 500°C.

La formation des ions paramagnétiques Cr^{5+} ou Mo^{5+} est étroitement liée à la présence et à la nature du support [(4), (5)]. Dans le cas des catalyseurs au molybdène, on a mis par ailleurs en évidence l'influence de la surface spécifique du support sur la teneur en ions Mo^{5+} : sur un support donné, elle varie dans le même sens que la grandeur de la surface spécifique (6).

L'alumine étant le support le plus utilisé pour les deux types de catalyseurs, nous avons étudié sur celui-ci l'influence de la structure cristallographique sur la formation des ions Cr^{5+} et Mo^{5+}.

Les expériences sont réalisées sur deux types d'alumines : une alumine commerciale A, type γ (hèxagonal), dont la surface spécifique est de 50 m^2/g; une alumine B, de type α (cubique), obtenue par calcination de l'alumine A à 1250°C pendant 38 h, et dont la surface spécifique est voisine de 1 m^2/g. On dépose sur ces alumines une même quantité de MoO_3 (2,2 % en poids) ou de Cr_2O_3 (1,1 % en poids). D'après les spectres de R. P. E. effectués à température ambiante et à 77°K, il apparaît sur l'alumine de type γ une raie à 3 490 Gs attribuée aux ions Mo^{5+} (spectre *a*, *fig.* 1), ou une raie à 3 420 Gs pour les ions Cr^{5+} (spectre *a*, *fig.* 2). Par contre, sur l'alumine de type α, il n'apparait plus aucun signal pour ces deux valeurs du champ magnétique, tout au moins dans les limites de

détection de l'appareil. Le signal enregistré à 3 335 Gs (spectre *b*, *fig.* 1 et 2) dans les échantillons contenant du molybdène et du chrome, n'est pas dû aux ions Mo^{5+} ou Cr^{5+}, car on le retrouve dans l'alumine B seule (spectre *c*, *fig.* 1 et 2).

On a vu que la transformation de l'alumine γ en alumine α s'accompagne d'une diminution de surface spécifique. L'absence d'ions paramagnétiques sur l'alumine α ne peut cependant pas être attribuée à la décroissance

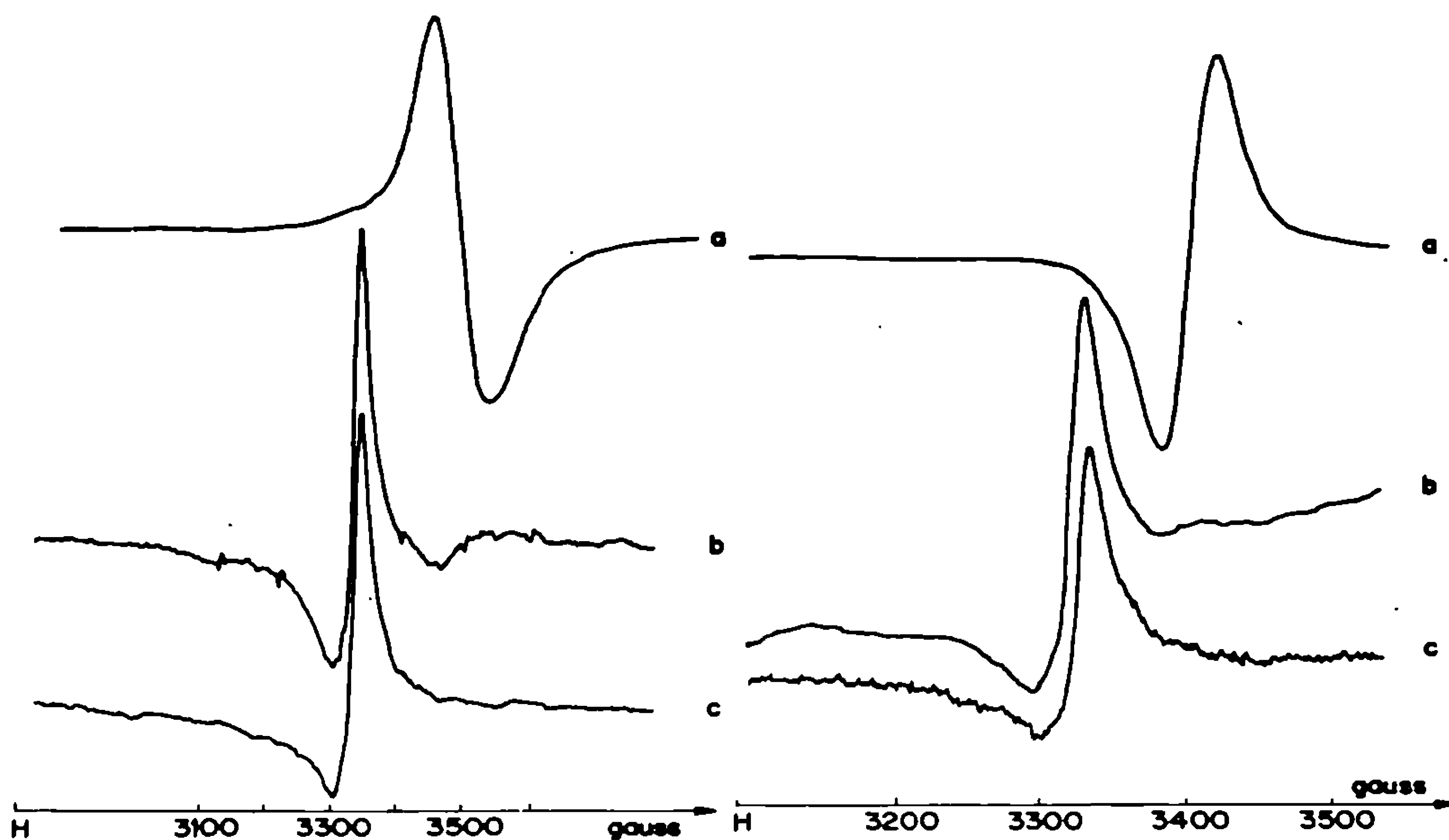


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres des catalyseurs au molybdène.
(*a*) 2,2 % MoO_3/Al_2O_3 (γ) (A);
(*b*) 2,2 % MoO_3/Al_2O_3 (α) (B);
(*c*) Al_2O_3 (α) (B).

Fig. 2. — Spectres des catalyseurs au chrome.
(*a*) 1,1 % Cr_2O_3/Al_2O_3 (γ) (A);
(*b*) 1,1 % Cr_2O_3/Al_2O_3 (α) (B);
(*c*) Al_2O_3 (α) (B) sans chrome.

de cette dernière; en effet, si la concentration par unité de surface des ions Mo^{5+} et Cr^{5+} était la même sur les deux alumines (2.10^{16} spins/m² équivalent à 10^{18} spins/g pour l'alumine γ), on devrait détecter un signal correspondant à 2.10^{16} spins/g pour l'alumine α, valeur nettement supérieure à la limite de détection de l'appareil, évaluée à 5.10^{15} spins/g. De plus, sur l'alumine α imprégnée par 0,05 % MoO_3 [maximum théorique de Mo^{5+} ([6])] on a vérifié l'absence d'ion Mo^{5+}.

D'autre part, les alumines γ et α ayant des acidités différentes ([7]), il est nécessaire de mettre en évidence l'influence de ce facteur. Pour cela,

on étudie la formation des ions Mo^{5+} et Cr^{5+} sur l'alumine A entièrement basifiée par 2 % de K_2O. Alors que l'ordre de grandeur de la teneur en centres acides de l'alumine A est de 10^{20} (par gramme), 100 fois supérieur à celle des ions Mo^{5+} ou Cr^{5+}, un blocage des sites acides par K_2O n'abaisse cette teneur que d'un facteur inférieur à 5. L'acidité ne semble donc pas être le facteur prépondérant dans la fromation des ions paramagnétiques. Il resterait toutefois à voir dans quelles mesures certains des sites acides pourraient jouer un rôle dans le phénomène d'induction de valence.

En conclusion, la formation des ions paramagnétiques Mo^{5+} et Cr^{5+}, étroitement liée à la présence du support, n'est pas seulement fonction de la nature ou de la surface spécifique du support, mais elle dépend encore de sa structure cristallographique. Ces ions paramagnétiques ne semblent se former que dans des sites superficiels de symétrie bien déterminée, présents uniquement sur l'alumine γ.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) F. M. Bukanaeva, Yu. I. Pecherskaya, V. B. Kazanskii et V. A. Dzis'ko, *K. i K.*, 3, 1962, p. 358.

(2) G. B. Sergeev, O. K. Sharaev, K. V. Topchieva, A. J. Perel'man et A. V. Topchiev, *Nephtekhimia*, 2, 1962, p. 18.

(3) V. V. Antuf'ev, M. P. Votinov, A. G. Savin, B. I. Sazhim, A. S. Semenova et M. I. Leitman, *K. i K.*, 3, 1962, p. 353.

(4) G. K. Boreskov, V. A. Dzis'ko, V. M. Emel'yanova, Yu. I. Pecherskaya et V. B. Kazanskii, *Dokl. Akad. Nank.*, 150, 1963, p. 829.

(5) G. K. Boreskov, F. M. Bykanaeva, V. A. Dzis'ko, V. B. Kazanskii et Yu. I. Pecherskaya, *K. i K.*, 5, 1964, p. 434.

(6) J. Masson, *Thèse de 3e Cycle*, Grenoble, 1967.

(7) H. Pines et W. O. Haag, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2471.

(*Institut Français du Pétrole,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polymorphisme du formiate d'uranium* IV. Note (*) de MM. **René Bressat**, **Bernard Claudel** et **Alain Navarro**, transmise par M. Marcel Prettre.

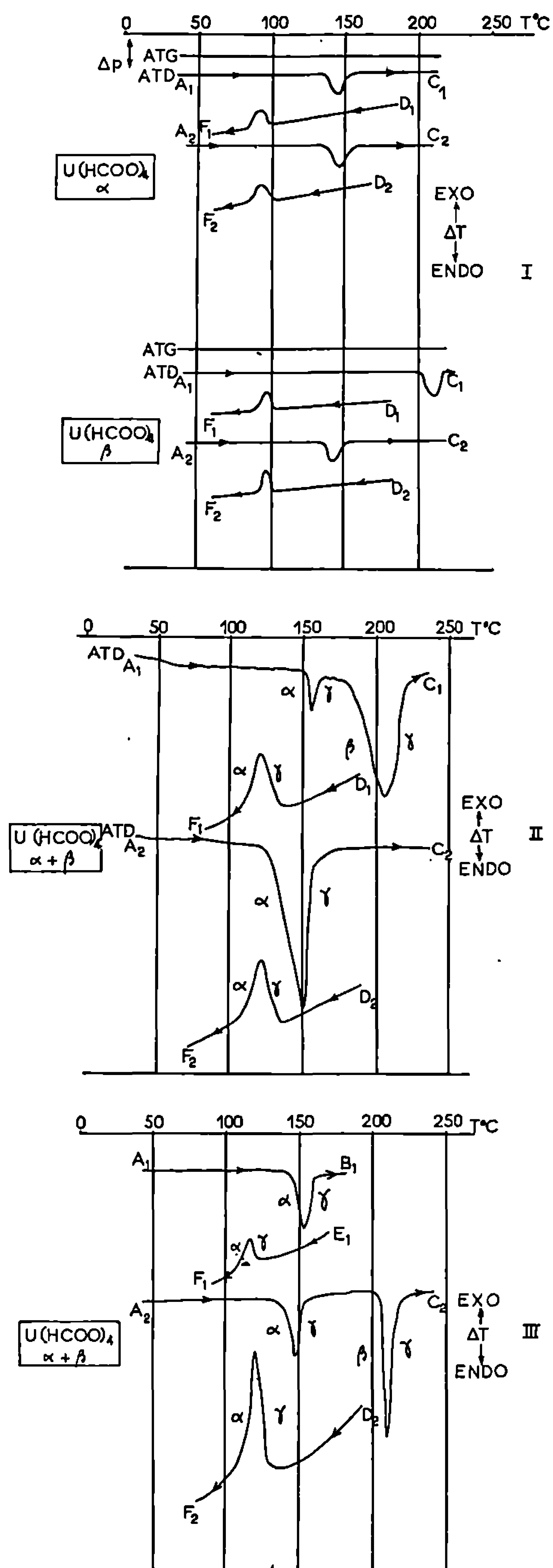
Nous avons montré par analyses thermogravimétrique, thermique différentielle et radiocristallographique, l'existence, pour le formiate d'uranium IV, $U(HCOO)_4$, de trois variétés allotropiques α, β, γ dont l'une α, est isomorphe de la variété déjà décrite du formiate de thorium $Th(HCOO)_4$.

Dans un récent travail ([1]), consacré à l'étude des formiates d'uranium, nous avons décrit deux modes de préparation du formiate d'uranium IV, $U(HCOO)_4$, à partir d'oxyformiate $UO(HCOO)_2$ lui-même issu de la réduction électrochimique d'une solution de formiate d'uranyle. Par chauffage à reflux dans l'acide formique pur en excès, nous obtenons un solide de composition $U(HCOO)_4$. Lorsqu'on fait circuler un courant de chlorure d'hydrogène dans l'acide formique en présence du même sel de départ, le chauffage à reflux provoque l'élimination complète du chlorure d'hydrogène et la précipitation d'un solide qui a également la composition $U(HCOO)_4$. Mais les diagrammes de diffraction de rayons X montrent que les deux tétraformiates d'uranium ainsi préparés ont des structrures différentes, que nous nommerons respectivement α et β.

Nous avons étudié, d'une part par analyses thermogravimétrique (A.T.G.) et thermique différentielle (A.T.D.) couplées et d'autre part par micro-A.T.D. les variétés α et β. Les résultats sont portés sur la figure 1.

I. En utilisant l'appareil décrit par l'un d'entre nous ([2]) nous avons effectué sur $U(HCOO)_4$ α et β plusieurs cycles $A_iC_iD_iF_i$ et enregistré simultanément la variation de poids et les effets thermiques. Que l'on parte de α ou de β, on observe que le poids est constant jusqu'à 220°C. Avec α comme phase de départ, on observe un pic endothermique, vers 140°C, à l'échauffement et un pic exothermique, vers 90°C, au refroidissement, la position de ces pics n'étant pas sensiblement modifiée au cours des cycles suivants. Avec β comme phase de départ, on observe un pic endothermique vers 210°C à l'échauffement, et un pic exothermique vers 90°C au refroidissement. Au cours des cycles suivants les pics apparaissent respectivement vers 140 et 90°C.

Les analyses radiocristallographiques montrent qu'après un cycle ACDF décrit avec la phase α comme produit de départ, la phase finale est encore α et qu'après un cycle ACDF décrit avec la phase β comme sel de départ la phase finale est α. Cette phase α est isomorphe de la variété déjà décrite du formiate de thorium ([3]). On peut interpréter ces observations par une transition $\alpha \rightarrow \gamma$ réversible avec hystérèse et une transition $\beta \rightarrow \gamma$ irréversible.



I : A. T. D. et A. T. G. couplées. Courant d'azote sec. Vitesse de chauffe : 10°C/mn. Thermobalance « Ugine-Eyraud », thermocouple chromel-alumel, au sein du produit. Poids de l'échantillon : 700 mg.

II et III : A. T. D. Courant d'azote sec : 30 l/h. Vitesse de chauffe : 20°C/mn. « Thermal Analyser Dupont 900 ». Thermocouple chromel-alumel sous le produit. Poids de l'échantillon : 50 mg.

Les courbes de refroidissement n'ont été reproduites que dans les domaines de température intéressants.

II. Pour vérifier cette interprétation, nous avons repris les expériences d'A. T. D. avec le « Thermal Analyser Dupont 900 » beaucoup plus sensible que le montage précédent, à partir de $U(HCOO)_4$ β chauffé à reflux pendant 4 jours (ce qui a pour effet de faire apparaître les raies de diffraction X de la phase α parmi celles dues à la phase β). On observe alors dès le premier cycle ($A_1C_1D_1F_1$) les deux transitions $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\beta \rightarrow \gamma$, les cycles suivants ($A_2C_2D_2F_2$) ne permettant plus d'observer que la transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

III. En partant d'un mélange de phases α et β nous avons effectué successivement un cycle $A_1B_1E_1F_1$ qui isole la transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ puis un cycle $A_2C_2D_2F_2$ qui met en évidence les transitions $\alpha \rightarrow \gamma$, $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$. Le pic exothermique observé au refroidissement (D_2F_2) est alors beaucoup plus important.

Nous concluons à l'existence de trois variétés allotropiques α, β, γ du formiate d'uranium IV qui donnent lieu aux transformations suivantes :

1° Une transformation réversible $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ endothermique dans le sens de la formation de γ. Ces deux variétés sont donc énantiotropes.

2° Une transformation irréversible $\beta \rightarrow \gamma$, endothermique dans le sens de la formation de γ. Il y aurait donc monotropie de la forme β métastable dans le domaine de température étudié. Cette phase β donne partiellement naissance à la phase α au cours d'un chauffage à reflux mais nous n'avons pu déceler la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par A. T. D., probablement par suite de la présence d'impuretés, qui inhibent l'évolution du réseau β.

L'analyse radiocristallographique de la phase γ, qui est stable à haute température, nécessite l'emploi d'une chambre chauffante et est actuellement en cours.

(*) Séance du 17 avril 1968.

(1) R. Bressat, B. Claudel et A. Navarro, *Bull. Soc. chim Fr.* (à paraître).
(2) B. Claudel, *Thèse*, Lyon, 1962.
(3) M. Chevreton, B. Claudel et B. Mentzen, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
Laboratoire de Cinétique chimique,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence de phénomènes électriques non linéaires dans des solutions d'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Maxime Hanss, Jean Claude Bernengo** et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

L'impédance électrique de solutions diluées d'acide désoxyribonucléique (DNA) dépend de l'intensité du champ électrique. Cette propriété est démontrée par la mise en évidence d'harmoniques dans le courant traversant une solution de DNA, lorsque celle-ci est soumise à un champ électrique sinusoïdal.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] avaient montré que des fibres comprimées d'acide désoxyribonucléique (DNA) présentaient des phénomènes électriques non linéaires évoquant certains aspects des ferroélectriques. Mais des expériences plus précises [(3), (4)] indiquèrent que ces propriétés résul-

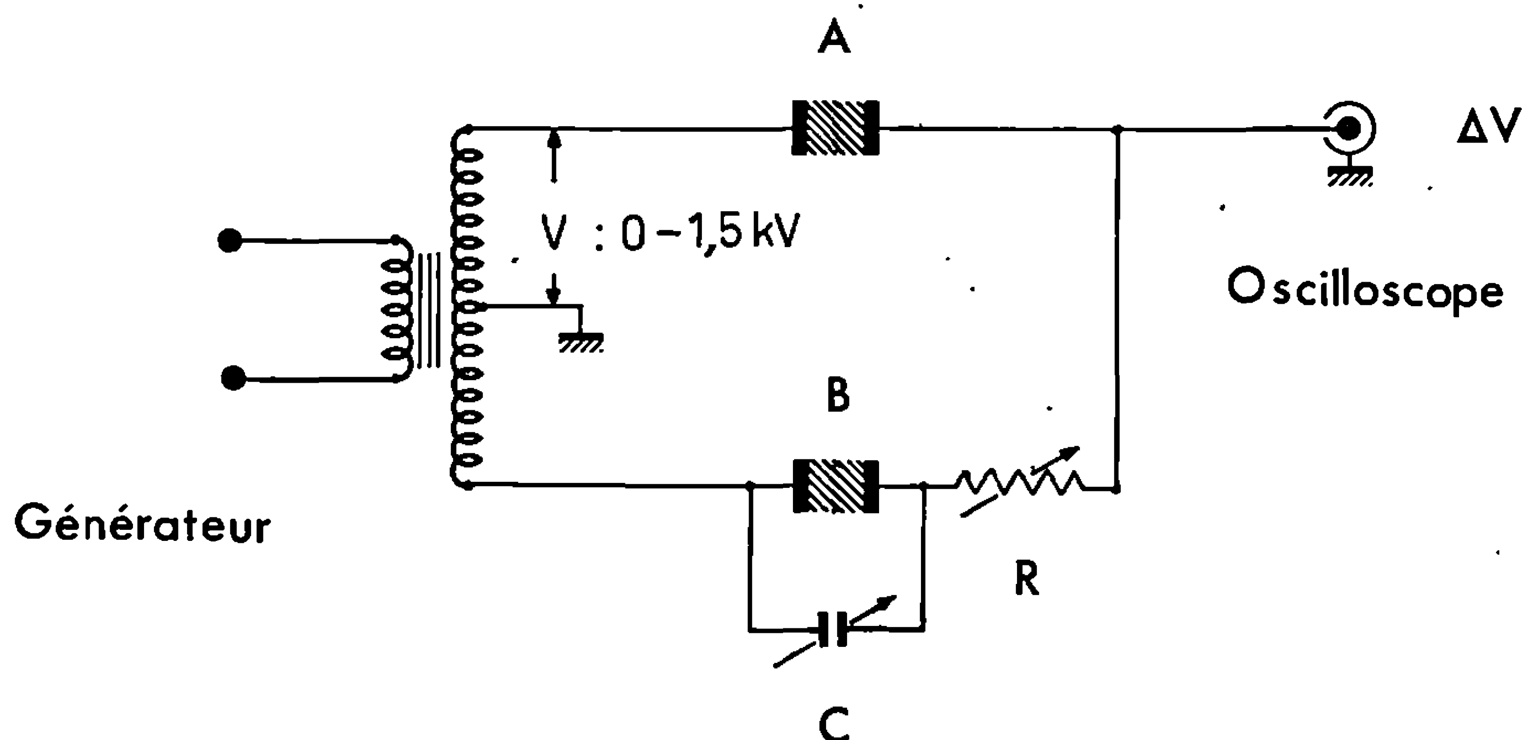


Fig. 1. — Schéma de principe de la mesure.

taient principalement de la polarisation des électrodes de mesure. De plus elles dépendaient fortement de la teneur en eau des échantillons, ce qui rendait très délicate l'étude comparative du phénomène. Devant ces difficultés nous avons entrepris de déterminer les propriétés électriques du DNA en solution diluée, espérant par-là mieux atteindre le comportement de la molécule isolée. Au cours de cette étude nous avons en particulier pu montrer que la macromolécule présentait en très basse fréquence une polarisabilité considérable [(5), (6)]. On peut alors prévoir l'apparition de phénomènes électriques non linéaires pour des valeurs de champ électrique relativement peu élevées si cette polarisabilité est par exemple due à une orientation de moments permanents ou induits [(5), (7)].

Si la solution de DNA présente une impédance non linéaire, elle sera traversée par un courant comportant outre la fréquence fondamentale F

les harmoniques 3 F, 5 F, ..., où F est la fréquence d'une tension sinusoïdale appliquée à une cellule de mesure contenant la solution. C'est effectivement ce que nous avons observé sur une solution de DNA de thymus de veau (lot V 293 du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg; M : $6,5.10^6$).

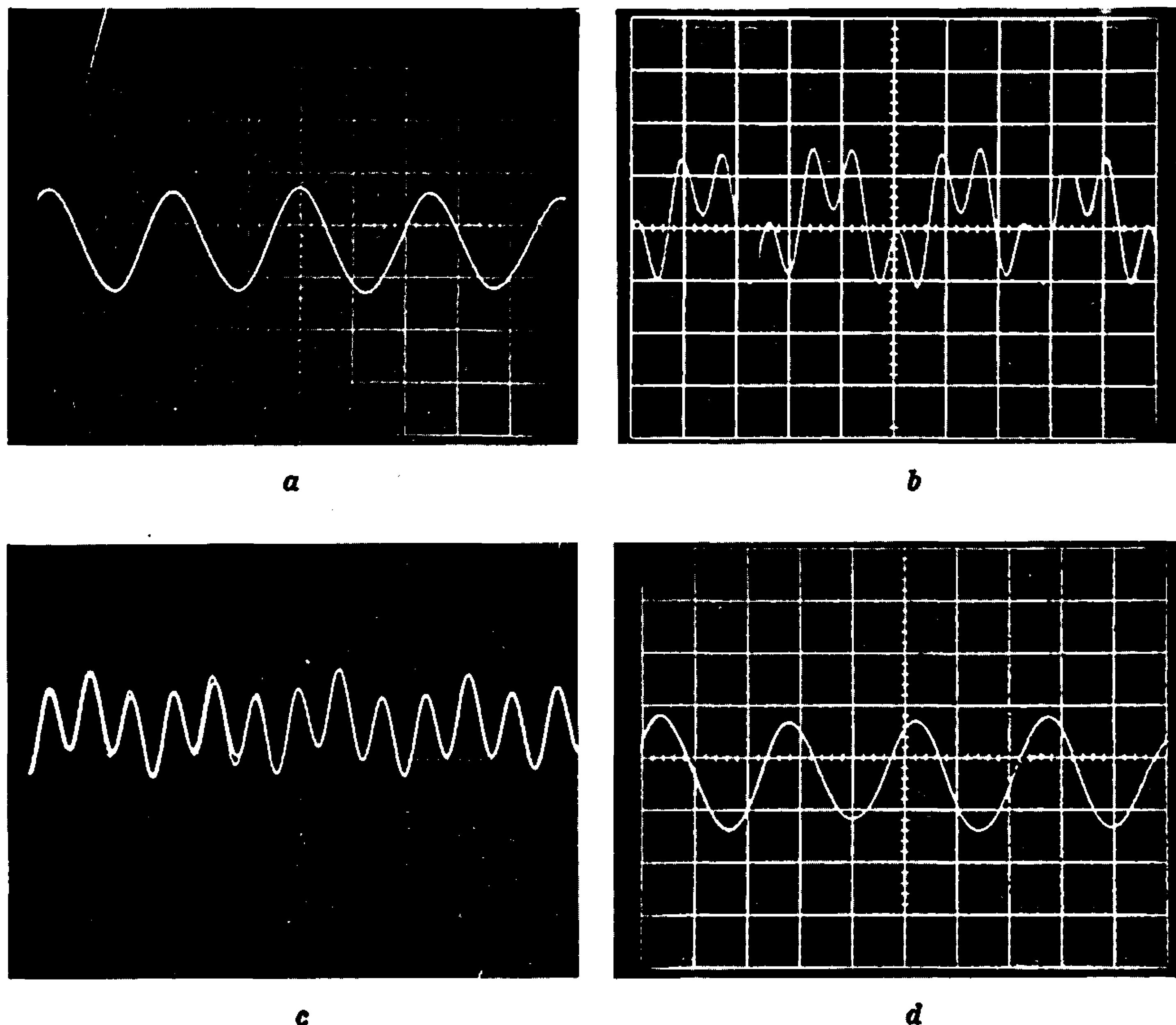


Fig. 2. — Signal de déséquilibre du pont pour un champ appliqué E = 130 $V_{c.c.}$/cm, F = 80 Hz (2 mv/cm, 5 ms/cm).

(*a*) A et B contiennent une solution de NaCl environ 5.10^{-4} M.

(*b*) A contient une solution de DNA à 1 g/l (force ionique : environ 5.10^{-4} M). B contient une solution isoconductrice de NaCl. Même déséquilibre pour la fondamentale que dans (*a*).

(*c*) Comme précédemment mais le pont est équilibré pour la fondamentale.

(*d*) A contient une solution de DNA dénaturé thermiquement et B une solution isoconductrice de NaCl.

Nous ne donnerons ici que le principe des mesures, les détails expérimentaux devant être décrits ailleurs ([6]). Nous signalerons cependant que des essais de contrôle nous ont permis de montrer que la distorsion harmonique n'était pas due à la polarisation des électrodes.

Deux cellules identiques A et B (*fig.* 1) munies de deux électrodes écartées de 2 cm contiennent respectivement d'une part une solution de DNA et de NaCl, d'autre part une solution de NaCl de même conductivité (à quelques pour-mille près). A l'aide d'un générateur sinusoïdal et d'un transformateur à point milieu, on peut appliquer à chacune des cellules une tension alternative dont l'amplitude est ajustable entre 0 et 1500 V (crête à crête) et la fréquence entre 5 Hz et 2 kHz. Ce montage constitue en fait un pont de mesure; la tension de déséquilibre ΔV est lue à l'aide

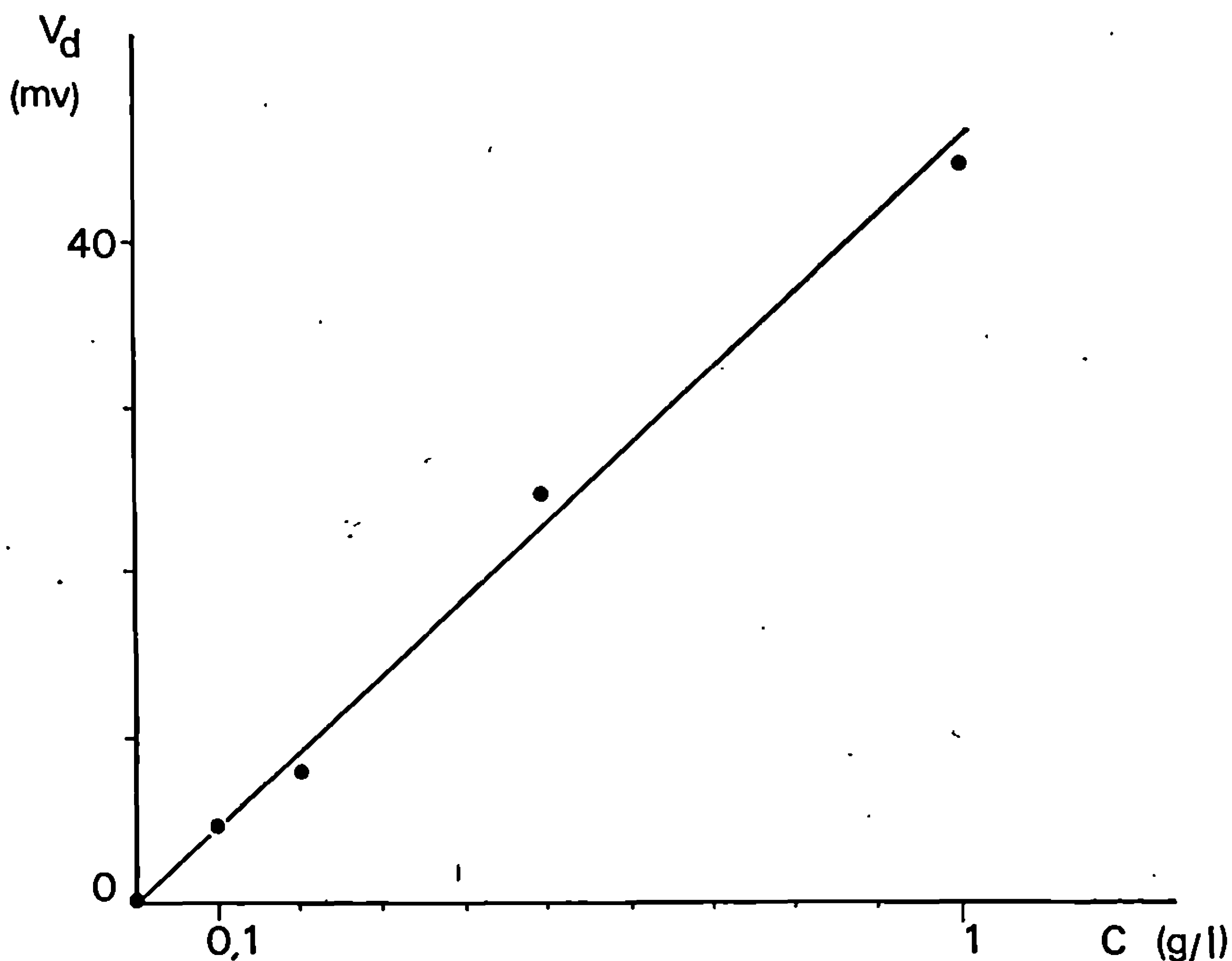


Fig. 3. — Amplitude de l'harmonique 2 en fonction de la concentration en DNA ($E = 375\ V_{c.c.}/cm$, $F = 200$ Hz).

d'un oscilloscope. Les éléments variables R et C compensent d'inévitables (mais faibles) dissymétries entre les deux branches du pont.

Si A et B contiennent la même solution de NaCl, il est toujours possible d'obtenir un équilibre en ajustant R et C. Même à sensibilité très élevée, V est une sinusoïde pure, comme le montre la figure 2 *a*.

Lorsque A contient une solution de DNA, et pour des valeurs suffisamment élevées de V, il se superpose à la sinusoïde de fréquence F une onde de fréquence 3 F : on peut toujours équilibrer le pont pour la fondamentale mais non pour l'harmonique, quelles que soient les valeurs de R et de C (*fig.* 2 *b* et 2 *c*).

Nous avons ainsi pu mettre en évidence à champ élevé l'harmonique 3 dont l'amplitude V_d est proportionnelle au terme non linéaire de l'impédance des solutions. Il ne nous a pas été possible de détecter les harmoniques de terme supérieur.

L'amplitude de l'harmonique 3 diminue rapidement avec la force ionique des solutions et avec la fréquence. Elle varie approximativement avec V^2 et elle est proportionnelle à la concentration en soluté (*fig.* 3). Ce dernier point montre que l'effet résulte avant tout des propriétés du biopolymère et non d'interactions entre les macromolécules.

Après dénaturation thermique du DNA, l'effet disparaît complètement à la sensibilité de nos mesures, le signal de déséquilibre devient superposable à celui de la solution isoconductrice de NaCl (*fig.* 2 *d*). Ce dernier résultat montre donc que les propriétés électriques non linéaires de la macromolécule sont sous la dépendance de sa conformation.

Il n'est pas possible d'interpréter ce nouvel effet, mais nous espérons y parvenir après exploitation des expériences actuellement en cours.

Ce travail a été financé par la R.C.P. n° 4 du C.N.R.S.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) J. Polonsky, P. Douzou et C. Sadron, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3414.
(2) P. Douzou, J. C. Frank, J. Polonsky et C. Sadron, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 976.
(3) C. T. O'Konski et M. Shirai, *Biopolymers*, 1, 1963, p. 557.
(4) C. Brot, B. Lassier, A. H. Sharbaugh, S. I. Reynolds et D. M. White, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3603.
(5) M. Hanss, *Thèse*, Paris, 1965.
(6) M. Hanss, *Biopolymers*, 4, 1966, p. 1035.
(7) M. Hanss et J. C. Bernengo, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1474.
(8) M. Hanss et J. C. Bernengo (à paraître).

(M. H. : *Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, 108, boulevard Pinel, Lyon, Rhône*;
J. C. B. : *Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Lyon, Villeurbanne, Rhône;*
Ch. S. : *Muséum national d'Histoire naturelle, Paris,* 5e.)

THERMOCHIMIE. — *Mesure de la capacité calorifique du benzothiazole de 4 à 320°K.* Note (*) de MM. **Paul Goursot** et **Edgar F. Westrum Jr**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La variation de la capacité calorifique du benzothiazole en fonction de la température a été mesurée à l'aide d'un cryomètre adiabatique. La chaleur et l'entropie de fusion ont été déterminées. Les fonctions thermodynamiques classiques ont été calculées.

Introduction. — L'étude de la variation de la capacité calorifique du benzothiazole de 4 à 320°K a été réalisée dans le cadre des mesures thermodynamiques à basses températures effectuées sur des molécules de la série du thiazole [(1), (2)].

Résultats expérimentaux. — Le calorimètre quasi adiabatique utilisé (3) permet de maintenir une différence de température nulle entre le calorimètre contenant l'échantillon et les enceintes thermiques, avec une précision supérieure au 1/1000 de degré Kelvin. Par intégration de la courbe représentant les variations de la capacité calorifique (précision 5 % de 5 à 25°K et 0,1 % de 25 à 320°K) en fonction de la température, les valeurs des fonctions thermodynamiques classiques C_p capacité calorifique molaire, S^0, entropie, $H^0 - H^0_0$, fonction enthalpique, $(G^0 - H^0_0)/T$, fonction de Gibbs, ont été calculées (tableau I). Des mesures portant sur la fusion partielle de l'échantillon étudié ont permis d'évaluer sa pureté à 99,91 % en mole, à l'aide de méthodes décrites avec précision par ailleurs (4) et de mesurer la température de fusion du produit pur, $T_f = 275{,}596$°K. Des mesures portant sur la fusion totale de l'échantillon ont permis la détermination de l'enthalpie de fusion $H_f = 3\,055$ cal/mole, l'entropie de fusion $S_f = 11{,}09$ cal/mole.°K, la constante cryoscopique $A = 0{,}0206$°C^{-1}.mole^{-1}. Au cours des mesures réalisées dans le domaine de température de 40 à 120°K on a constaté que le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermique dans le calorimètre après réalisation d'un effet Joule (3) était beaucoup plus long que celui observé dans le cas des molécules de thiazole précédemment étudiées, et que celui observé au cours d'études analogues portant sur des molécules organiques.

Tableau I.

T.	C_p (a).	$H^0 - H^0_0$ (a).	S^0 (a).	$-\frac{G^0 - H^0_0}{T}$ (a).
25	4,076	33,15	1,84	0,52
50	8,85	201,1	6,31	2,29
100	13,94	780,5	14,14	6,34
200	23,63	2 644	22,67	13,45
298,5	45,30	8 817	50,15	20,58
325	47,07	10 057	51,14	23,19

(a) Unité : cal/mole.°K.

CONCLUSION. — La courbe de C_p fonction de T obtenue pour le benzothiazole ne présente aucune irrégularité ou discontinuité, contrairement aux résultats obtenus dans le cas du benzothiophène (5). La présence d'un hétéroatome supplémentaire dans la molécule étudiée, d'une part diminue les possibilités de rotation autour d'axe de symétrie particulier pour la molécule dans son réseau cristallin, d'autre part augmente soit l'enveloppe de répulsion moléculaire, soit les dimensions de la molécule. Ces raisons peuvent expliquer la disparition pour le benzothiazole des irrégularités thermiques observées dans le cas du benzothiophène conformément aux hypothèses émises dans le cas du benzothiophène (5) et du thiazole (1). Contrairement à ce que les mesures réalisées par Meyer (6) et Witschonke (7) laissaient prévoir aucune phase métastable n'a pu être isolée suffisamment longtemps pour être étudiée comme dans le cas du méthyl-2 thiazole (2).

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) P. GOURSOT et E. F. WESTRUM Jr, *J. Chem. Eng. Data* (sous presse).

(2) P. GOURSOT et E. F. WESTRUM Jr, *J. Chem. Eng. Data* (sous presse).

(3) E. F. WESTRUM Jr, T. G. FURUKAWA et J. P. MC CULLOUGH, *Adiabatic low calorimetry. Experimental thermodynamics*, J. P. MC CULLOUGH et D. W. SCOTT éditeurs, Butterworths, Londres (sous presse).

(4) J. H. BADLEY, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1991.

(5) H. L. FINKE, M. E. GROSS, J. F. MESSERLY et G. WADDINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 854.

(6) R. MEYER, *D. E. S. Chimie*, Faculté des Sciences, Marseille, 1963.

(7) A. WITSCHONKE, *Anal. Chem.*, 1954, p. 562.

(Laboratoire de Chimie organique A,
Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Marseille, Bouches-du-Rhône
et *Department of Chemistry, University of Michigan,*
Ann Arbor, Michigan, U. S. A.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude dans le tétrahydrofuranne de couples échangeurs de protons du type* RH/M^+ R^- *dans lesquels* RH *est un acide plus faible que l'eau solvatée.* Note (*) de MM. **Claude Chevrot**, **Jacques Périchon** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que dans le solvant THF, l'électrode à hydrogène peut être utilisée à la détermination des forces d'acides plus faibles que l'eau (butanol, ammoniac, triphénylméthane, etc.).

Nous avons montré précédemment qu'il était possible de déterminer dans le tétrahydrofuranne (THF), par des mesures de potentiel à courant nul d'électrode à hydrogène, le potentiel chimique du proton [(1), (2)]. Les valeurs les plus faibles obtenues jusqu'alors rendent compte du comportement échangeur de protons des couples $H_2O/M^+ OH^-$ dans lesquels M^+ est le cation Na^+, Li^+ ou tétrabutylammonium (NBu_4^+). Les valeurs de pH fixées par utilisation de ces derniers couples sont cependant insuffisantes pour permettre, par exemple, l'étude de la formation électrochimique des anions radicaux jouant le rôle d'initiateurs des réactions de polymérisation par voie anionique. Nous avons donc étudié le fonctionnement de l'électrode à hydrogène en présence de couples échangeurs de protons RH/R^- dans lesquels l'acide RH est un acide plus faible que l'eau solvatée.

Parmi ces couples, nous avons constaté que les bases $NBu_4^+ R^-$ ne peuvent être préparées, donc exister en solution à des concentrations élevées, sans évolution notable car R^- agit plus ou moins rapidement sur le cation NBu_4^+ avec formation de tributylamine et de butène (3). La seule exception constatée jusqu'alors concerne le butanolate de NBu_4^+, ($NBu_4^+ BuO^-$), que nous avons pu préparer à l'état solide. L'étude du pH de solutions tamponnées par le couple $BuOH/NBu_4^+ BuO^-$ nous a amenés à lui attribuer un pK apparent de l'ordre de 33, peu supérieur donc à celui du couple H_2O/NBu_4^+OH (pK app. 31).

En milieu $LiClO_4$, la base butyl-lithium (BuLi), conjuguée de l'acide butane nous a semblé devoir être une des plus énergiques en présence de Li^+. Cette base a donc été utilisée pour préparer *in situ* les bases conjuguées d'acides très faibles. En particulier nous avons pu ainsi préparer des solutions contenant les deux constituants du couple acide-base $BuOH/Li^+BuO^-$. Nous avons vérifié qu'en présence de ce couple le potentiel du système oxydoréducteur $H^+/H_2^{\nearrow}$ était parfaitement défini et se déplaçait de 0,06 V par décade de la concentration totale en BuOH à concentration constante de Li^+BuO^- (*fig.* 1). Le pK apparent de ce couple est d'environ 23.

Nous avons enfin étudié les propriétés de la base BuLi elle-même. D'après Rembaum (4), cette base est susceptible de réagir sur le THF en captant un proton, c'est-à-dire de se comporter comme une base forte dans le solvant THF. Cette base ne serait de ce fait stable, même

à concentration faible, qu'à basse température. A la température ordinaire la réaction aurait pour effet d'ouvrir le cycle furannique avec comme stade final la formation d'un alcoolate.

Nous avons suivi cette réaction, au cours de l'addition titrimétrique de BuLi, par le tracé des courbes intensité-potentiel d'oxydoréduction à une électrode de platine platiné de solutions de THF contenant $LiClO_4$, des traces d'eau et de l'hydrogène à saturation. BuLi réagit d'abord sur l'eau avec formation de LiOH peu soluble. H_2O non consommée et LiOH formée contituent alors un système acide-base, lequel définit les propriétés

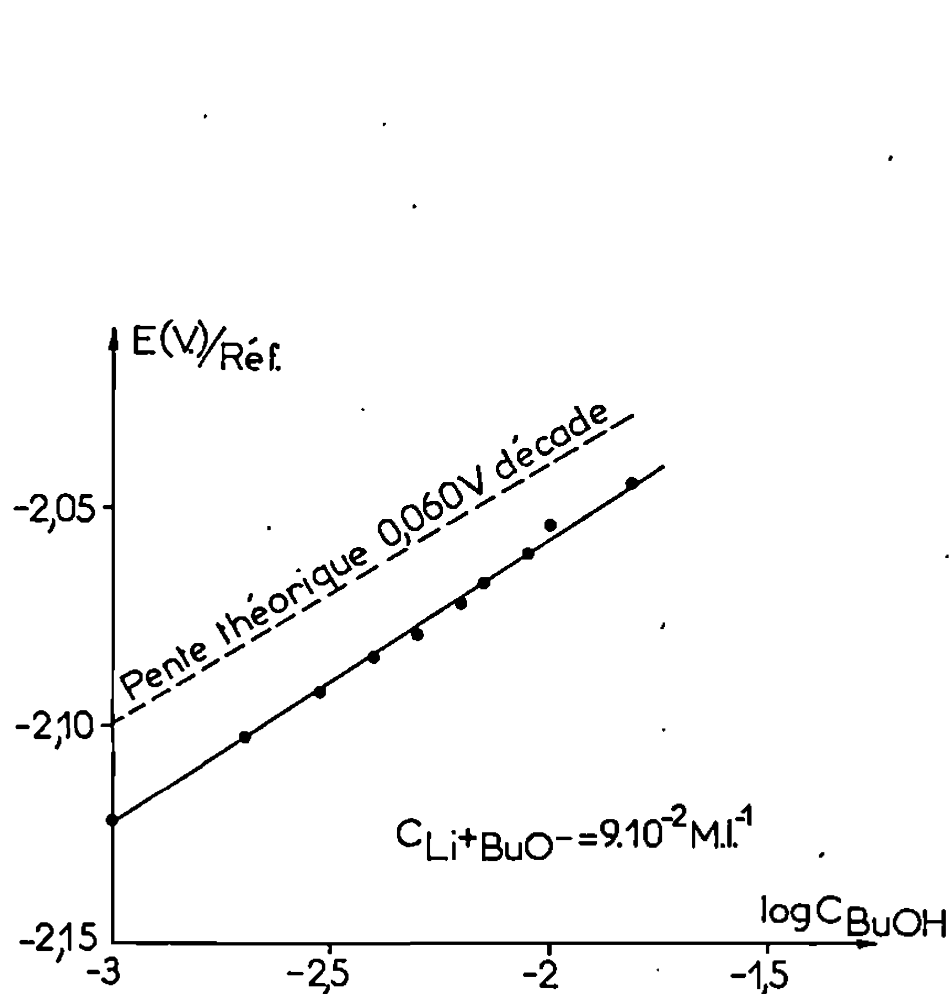


Fig. 1.

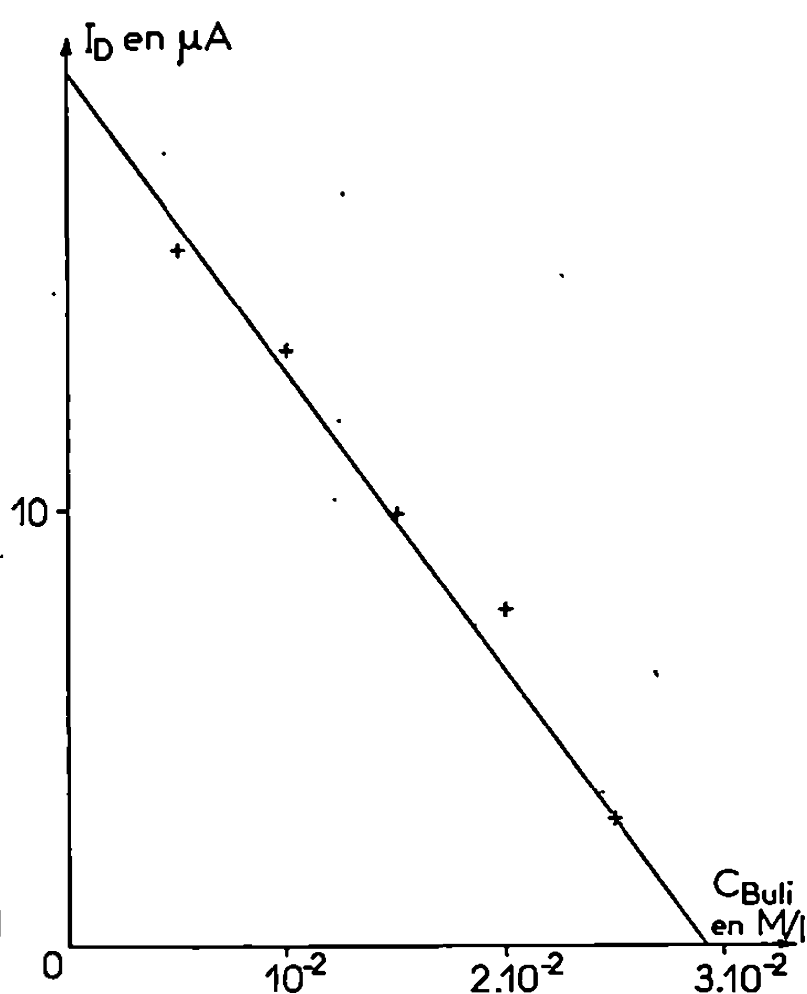


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du potentiel de l'électrode à hydrogène avec le logarithme de la concentration totale en alcool butylique à concentration constante de butanolate de lithium en présence de $LiClO_4 10^{-1}$ M/l.

Fig. 2. — Ampérométrie de H_2O par BuLi dans le THF, l'électrode indicatrice étant soumise à un potentiel de — 2 V par rapport au système Ag^+/Ag.

oxydoréductrices du système H^+/H_2 à la valeur de potentiel correspondant à pH 18. Pour une concentration en BuLi très légèrement supérieure à la concentration initiale de H_2O apparaît une vague d'oxydation située à des potentiels plus négatifs que ceux correspondant à la réaction électrochimique d'oxydation de LiOH en présence d'hydrogène à saturation. La hauteur du palier de diffusion de cette vague croît avec la concentration en BuLi, elle semble donc bien due à l'oxydation partielle de l'hydrogène en présence de l'alcoolate formé par action de BuLi sur le THF.

L'eau présente dans le milieu peut être titrée avec BuLi comme réactif par potentiométrie à courant nul à l'électrode à hydrogène en utilisant

le saut de potentiel correspondant au passage du milieu tampon H_2O/Li^+OH^- au milieu alcoolate ou par ampérométrie en se plaçant à un potentiel correspondant au palier de réduction de l'eau.

En milieu $Na^+ClO_4^-$, la base amidure de sodium $NaNH_2$ est légèrement et lentement soluble dans le THF. En sa présence et à une électrode de platine platiné, les propriétés réductrices de l'hydrogène se traduisent par une vague d'oxydation située à — 2,7 V par rapport à notre système

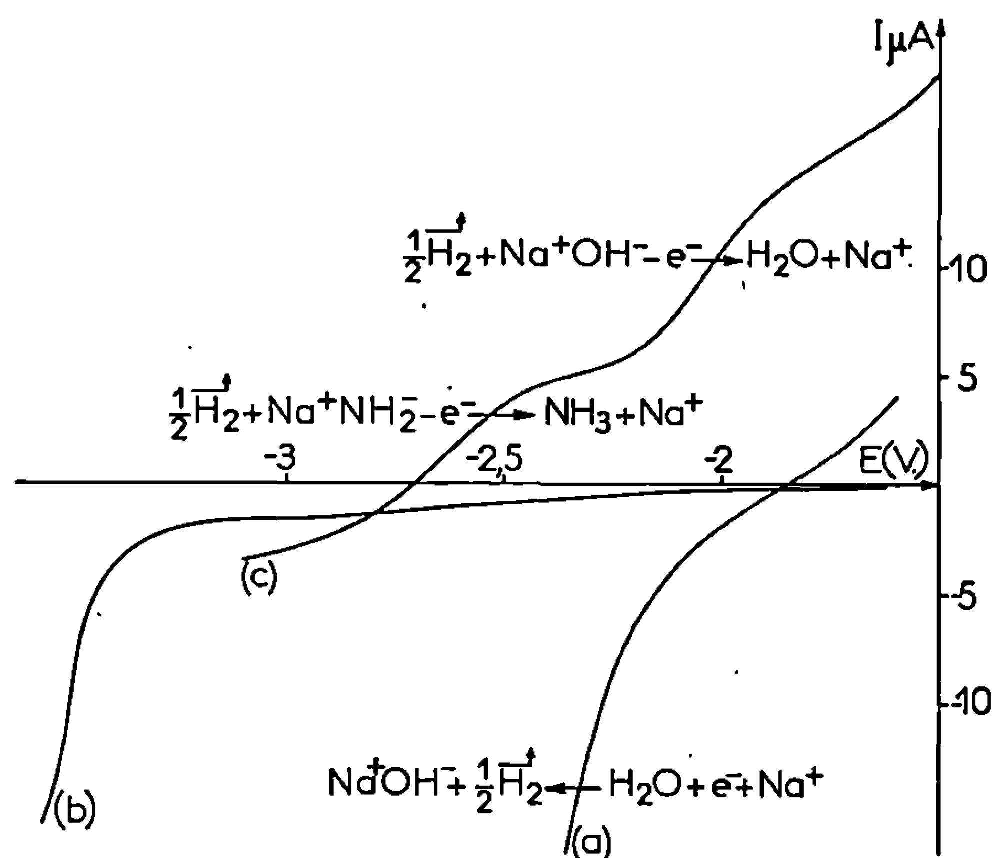


Fig. 3. — Courbes intensité-potentiel d'oxydoréduction à des électrodes de platine platiné, en présence de $NaClO_4 10^{-1}$ M/l de solutions contenant respectivement » (*a*) H_2 saturé; (*b*) $NaNH_2$ saturé; (*c*) H_2 saturé + $NaNH_2$ saturé.

de référence (*fig.* 3). Ceci permet de donner au pK apparent du couple acide-base $NH_3/Na^+NH_2^-$ une valeur de l'ordre de 35 environ. La capacité de l'effet tampon homogène assurée par $Na^+NH_2^-$ est cependant très faible, du fait de la très faible solubilité de ce composé.

Les pK apparents des acides triphénylméthane, butanol primaire, diphénylméthane, fluorène ont été déterminés en milieu $Na^+ClO_4^-$ par dosage de ceux-ci à l'aide de phénylsodium ou de $Na^+NH_2^-$ ainsi que mentionnés pour les dosages à l'aide de BuLi.

(*) Séance du 1er avril 1968.
(1) J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3255.
(2) J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3697.
(3) D. A. Hazlehurst, A. K. Holliday et G. Pass, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4653.
(4) A. Rembaum, Shiao Ping Siao et N. Indictor, *J. Polym. Sc.*, 56, 1962, p. S 17.

(*Laboratoire d'Énergétique électrochimique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'influence du solvant sur la formation de figures d'attaque sur le fer, par action de l'iode dans différents milieux organiques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Kauffmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action de l'iode sur le fer dans différents solvants montre qu'il est possible d'obtenir des figures d'attaque limitées suivant le cas par des plans {110}, {111} et {100}.

La formation de facettes {111} semble liée à l'adsorption préférentielle de FeI_2 sur ce plan.

Les résultats concernant l'action sur le fer de l'iode en solution dans l'alcool méthylique et d'autres alcools à bas poids moléculaires ont été décrits dans des Notes antérieures [(1), (2)]. Il convient de rappeler ici que les facettes des figures obtenues dans ces conditions sont parallèles aux plans {110} du métal.

Il était intéressant de déterminer si le solvant pouvait avoir une influence sur la morphologie des figures de corrosion. Dans la présente Note nous décrirons les observations qui ont été effectuées en vue de préciser cette question. Nous avons constaté que l'iode peut donner des figures d'attaque dans un grand nombre de solvants organiques et que la forme de ces dernières dépend essentiellement du milieu utilisé.

Dans le cas de bons solvants de l'iodure ferreux comme les alcools, mais aussi l'éther, l'acide acétique, l'acide iodhydrique, les figures obtenues sur des cristaux polis électrolytiquement sont limitées par des facettes {110} formant un demi-dodécaèdre rhomboïdal. Dans de moins bons solvants de FeI_2 tels que l'acétate d'éthyle, l'acétone, le chloroforme, le trichlor-éthylène, ou même dans de faibles solvants de l'iodure comme le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, il est encore possible d'obtenir des figures de corrosion mais leur morphologie est différente. Signalons que dans les cas les plus défavorables, il est nécessaire de nettoyer la surface dans un appareil à ultrasons avant d'effectuer les observations.

Les micrographies électroniques 1 *a*, 1 *b*, 1 *c* illustrent à titre d'exemple les figures obtenues à 25°C dans une solution à 0,5 g d'iode dans 100 cm^3 d'acétate d'éthyle pour les trois plans principaux. Les facettes sont ici parallèles aux plans {111} du métal formant dans chaque cas un demi-octaèdre régulier. Le type de plan qui limite les figures, {110} ou {111} paraît dépendre de la solubilité plus ou moins grande de l'iodure ferreux dans le solvant choisi ou plus probablement de sa vitesse de dissolution dans celui-ci à la température considérée. Ainsi pour un même solvant les deux formes ont pu être observées dans des conditions expérimentales très différentes. Par exemple une solution de 0,5 g d'iode dans 100 cm^3 d'acétate d'éthyle pur à 0°C donne des dodécaèdres, alors que si l'on sature

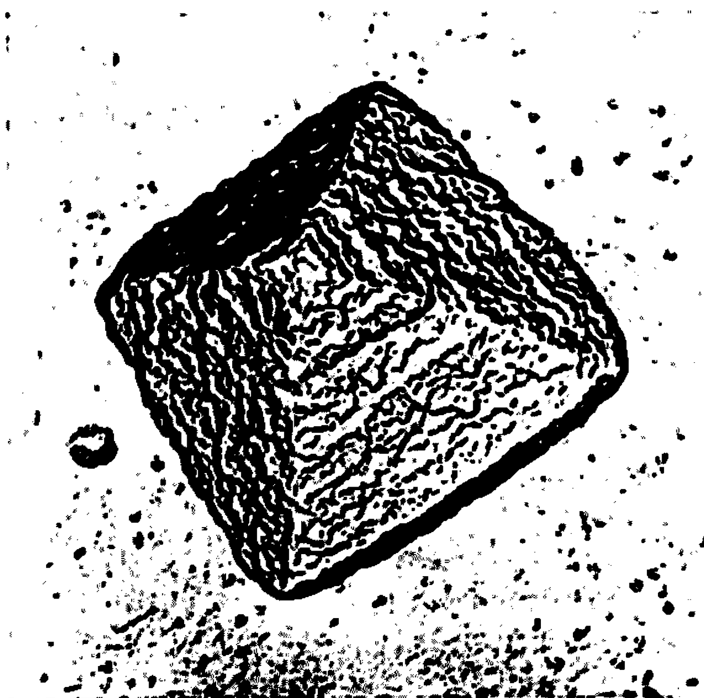


Fig. 1 *a*.

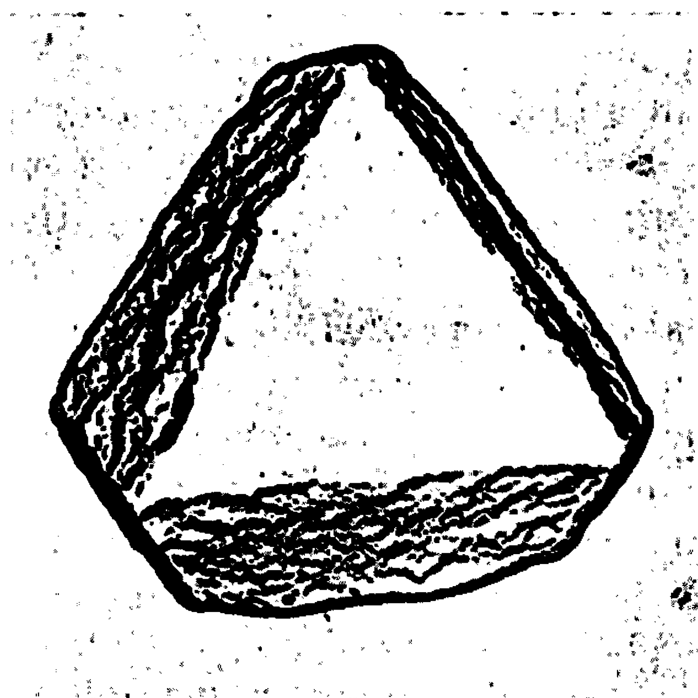


Fig. 1 *b*.

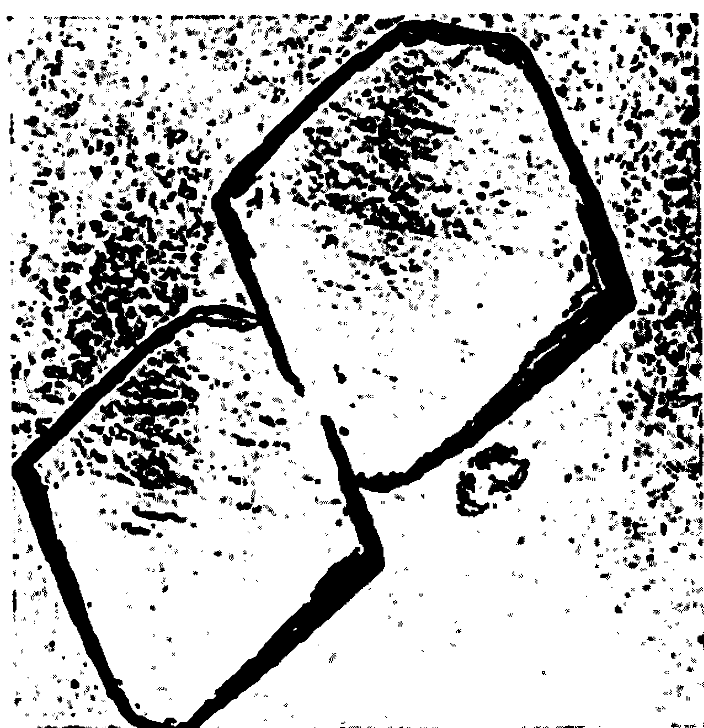


Fig. 1 *c*.



Fig. 2.

Fig. 1 *a*. — Plan voisin de {100}. (G × 10 000.)
Fig. 1 *b*. — Plan voisin de {111}. (G × 10 000.)
Fig. 1 *c*. — Plan voisin de {110}. (G × 8 000.)
Fig. 2. — Attaque par l'iode dans $CHCl = CCl_3$. (G × 200.)

celle-ci au préalable avec de l'iodure ferreux on obtient des octaèdres, qui sont également observés à 25°C dans le solvant pur. Dans ce cas, bien qu'à 25°C, la solubilité de l'iodure soit supérieure à ce qu'elle est à 0°C, il peut exister au voisinage de la surface une concentration plus grande en iodure ferreux, car à cette température la vitesse d'attaque est plus rapide qu'à 0°C. De même, une concentration élevée en iode dans l'alcool méthylique, 5 g pour 100 cm^3 à 0°C, par exemple conduit à la formation

d'octaèdres, alors que la forme habituelle est le dodécaèdre. L'apparition du plan {111} lorsque l'iodure ferreux passe difficilement en solution peut être due à la formation d'une couche d'adsorption rendant la vitesse de dissolution dans la direction normale à ce plan inférieure à celle dans la direction normale au plan {110}. Cette hypothèse semble être en bon accord avec le fait que l'iodure ferreux qui cristallise dans le système hexagonal type CdI_2, est un composé à structure lamellaire formée de plans d'atomes de fer et d'iode. La répartition des atomes de fer dans le plan {111} du métal est identique à celle qu'on retrouve dans les plans d'atomes de fer de l'iodure, la distance Fe-Fe, 4,04 Å, étant la même dans chaque cas. Les irrégularités que l'on observe sur les facettes de ces figures sont probablement la conséquence d'une compétition entre les plans {111} et {110}.

Des figures de forme cubique limitées par des plans {100} ont également été observées en même temps que des figures octaédriques en utilisant l'iodure de méthyle comme solvant.

Certains milieux sont particulièrement favorables à la formation de figures donnant la répartition des dislocations émergeant à la surface du métal. Le trichloréthylène et l'acide acétique (*fig.* 2) conviennent bien à la mise en évidence des réseaux de dislocations.

En résumé, la morphologie des figures de corrosion obtenue par action de l'iode en solution dans les milieux organiques est directement liée à la nature du solvant employé et dans certains cas pour un même solvant aux conditions expérimentales choisies. Il est possible d'obtenir des figures d'attaque limitées par l'un des trois plans principaux {100} {111} et {110} et révéler dans un certain nombre de solvants des dislocations du métal.

(*) Séance du 25 mars 1968.

([1]) J. P. KAUFFMANN et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 439.
([2]) J. P. KAUFFMANN et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 760.

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-La Source, Loiret.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Effet de la nature du solvant sur l'étalonnage en chromatographie de partage en phase liquide.* Note (*) de MM. **Zlatka Grubisic** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié par chromatographie en phase liquide la séparation de différents polymères en utilisant comme support des billes de verre poreux. En représentant log [η] M en fonction du volume d'élution, on obtient une courbe d'étalonnage indépendante de la structure et de la nature chimique du polymère ainsi que du solvant considéré.

Dans de récents Mémoires [(1), (2), (3)], nous avons proposé une méthode d'étalonnage qui, pour un gel donné et un solvant donné, est utilisable quel que soit le polymère considéré et quelle que soit la structure de son squelette.

En partant de l'idée simple que la séparation dans la colonne s'effectue suivant la taille des molécules en solution, nous avons montré que le volume d'élution ne dépendait que du paramètre [η]M, c'est-à-dire du volume hydrodynamique-viscosimétrique quelles que soient la nature et la structure du polymère considéré.

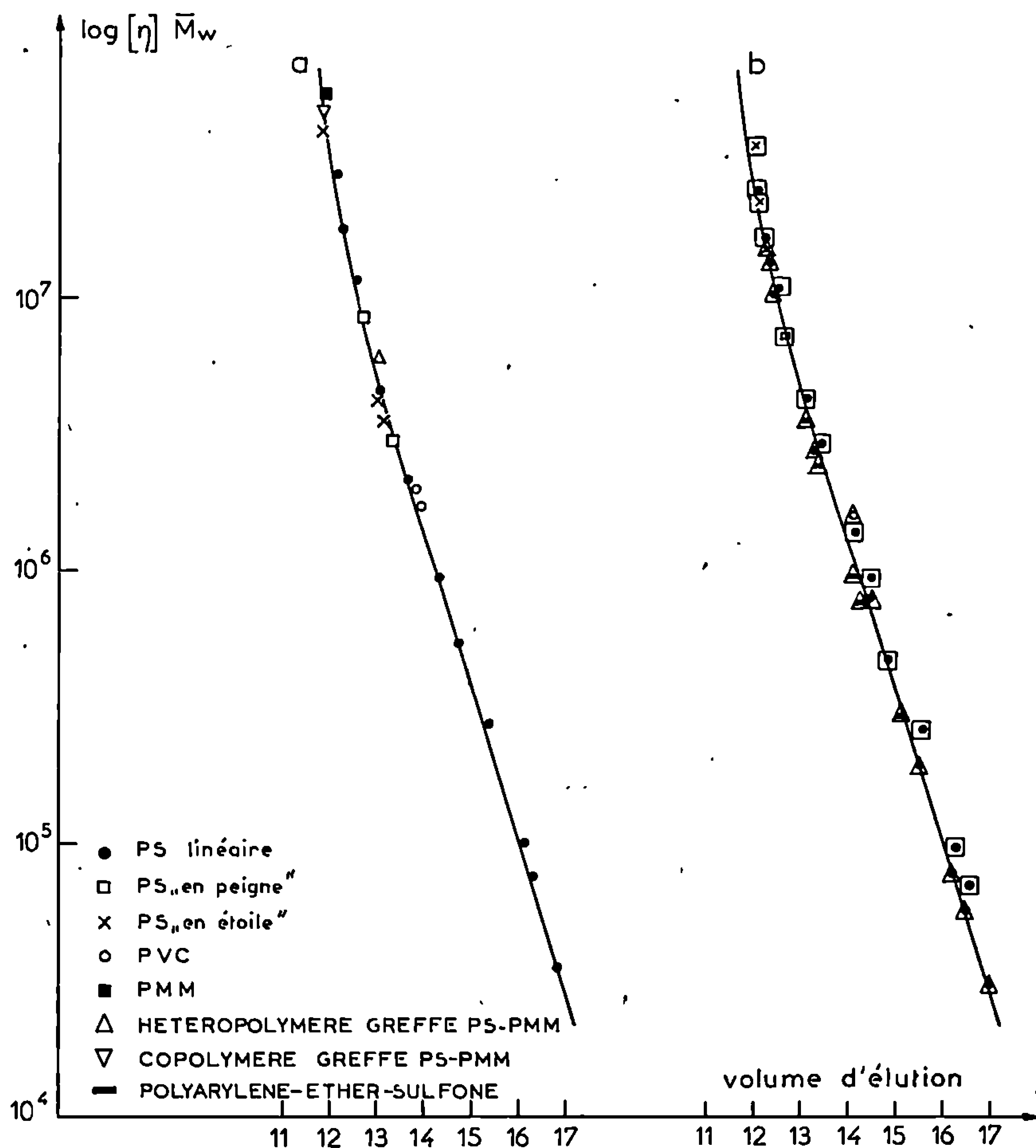
Pour montrer la généralité de cette relation, il était intéressant de prouver que l'étalonnage ainsi réalisé ne dépendait pas de la nature du solvant. Pour ce faire, il est impossible d'utiliser des gels de polystyrène. En effet, leur taux de gonflement et de ce fait la taille des pores dépendent de la qualité thermodynamique du solvant; on a affaire à autant de supports différents que de solvants. Nous avons donc utilisé pour cette vérification un support rigide tel que les dimensions de ces pores ne dépendent pas du solvant. Il existe sur le marché à l'heure actuelle des billes de verre poreux qui jouissent de propriétés très semblables à celles des polystyrènes réticulés (4); c'est ce type de support que nous avons utilisé.

Nous avons rempli deux colonnes de 1,20 m de longueur et de 9 mm de diamètre intérieur, l'une avec du « Bio-glas-2500 », l'autre avec du « Sphérosil X-0-B-065 ». Cet ensemble de colonnes présente un pouvoir séparateur et un nombre de plateaux théoriques tout à fait comparables à ceux des colonnes remplies de polystyrène réticulé.

A l'aide de ce jeu de colonnes, nous avons étudié systématiquement un grand nombre de polymères de structure et de nature chimique différentes. Cette étude a été limitée à des fractions de très faible polydispersité, pour pouvoir assimiler sans commettre d'erreur importante la masse correspondant au sommet du pic à la masse moléculaire moyenne en poids de l'échantillon.

Nous avons étudié toute une série de fractions monodisperses correspondant à des polymères de structure et de nature chimique différentes,

tels que : polystyrènes linéaires, chlorures de polyvinyle, polyméthacrylate de méthyle, polystyrènes en peigne, polystyrènes en étoile, polyarylène éther sulfoné, copolymère greffé polystyrène sur polyméthacrylate de méthyle. Pour chaque fraction, nous avons déterminé, d'une part la masse moléculaire par diffusion de lumière et, d'autre part, l'indice de viscosité et le volume d'élution dans les solvants considérés.



Nous avons représenté sur la figure 1 *a* le logarithme du produit $[\eta]M$ en fonction du volume d'élution lorsque le solvant est le tétrahydrofuranne. Nous constatons que les points relatifs aux divers échantillons se placent sur une seule et même droite. Ces résultats confirment nos résultats antérieurs et montrent que la représentation $\log[\eta]M = f(v)$ est aussi utilisable pour ce type de support. La nature du support ne joue donc aucun rôle, ce qui est en accord avec les résultats déjà obtenus par De Vries [5]. Nous avons ensuite repris l'étude des mêmes échantillons en utilisant comme solvant non plus le tétrahydrofuranne, mais le diméthylformamide

et le toluène. Nous avons mesuré l'indice de viscosité de tous nos échantillons dans ces solvants pour connaître les valeurs correspondantes du produit $[\eta]M$. Nous avons représenté sur la figure 1 *b* la courbe obtenue en portant $\log[\eta]M$ en fonction du volume d'élution en milieu THF; nous avons également porté sur cette courbe les points expérimentaux obtenus en utilisant comme solvant le diméthylformamide △ et le toluène □. Tous ces points se placent de façon remarquable sur la droite d'étalonnage précédente, ce qui montre que l'étalonnage $\log[\eta]M = f(v)$ est indépendant de la nature du solvant.

Il faut remarquer cependant que les points qui correspondent au toluène s'écartent légèrement de la droite d'étalonnage surtout quand il s'agit de masses moléculaires faibles. Ceci laisse supposer qu'il y a peut-être un effet d'adsorption observable quand le solvant est peu polaire. Des expériences actuellement en cours devraient permettre de vérifier cette affirmation.

Les résultats que nous venons d'exposer montrent donc qu'il est possible d'étalonner un support pour toute une série de solvants et de déterminer la masse moléculaire de n'importe quel polymère pourvu que l'on soit capable de mesurer son indice de viscosité et son volume d'élution en chromatographie de partage.

(*) Séance du 8 avril 1968.

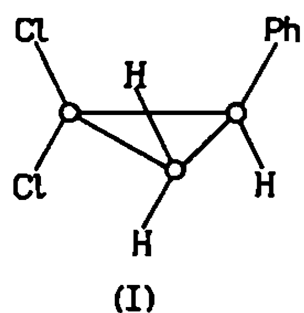
(1) H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker et J. G. Zilliox, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1507.
(2) Z. Grubisic, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Se.*, 5, 1967, p. 753-759.
(3) Z. Grubisic, L. Reibel et G. Spach, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1690.
(4) M. Le Page et A. J. de Vries, *Séminaire international de Genève*, 1966.
(5) M. Le Page, R. Beau et A. J. de Vries, *Séminaire international de Chicago*, 1967.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S.,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

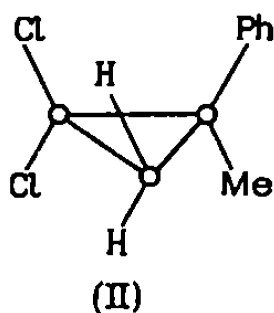
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Aptitude à la polymérisation des structures gem-dihalocyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Alain Pleudeau** et **Jean-Claude Brosse**, présentée par M. Georges Champetier.

A la suite de l'étude du diméthyldichlorocyclopropane (¹), l'aptitude à la polymérisation d'autres monomères dihalocyclopropaniques a été examinée, en particulier celle de dérivés phényldichlorocyclopropaniques et celle du dichlorométhylvinylcyclopropane qui autorise éventuellement la participation simultanée de ces deux fonctions au mécanisme de polymérisation. Comme dans le cas du diméthyldichlorocyclopropane, la perte d'une molécule de HCl par unité monomère a été constatée entraînant la création de doubles liaisons carbone-carbone dans la chaîne du polymère.

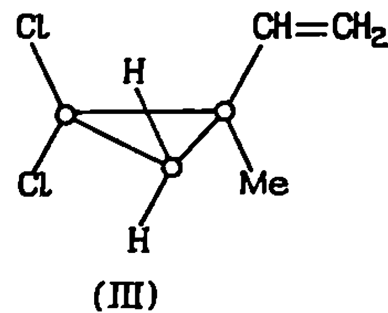
La polymérisation du diméthyl-1.1 dichloro-2.2 cyclopropane vient d'être exposée sous le même titre [1]; elle conduit à des polymères de masses moléculaires généralement inférieures à 10 000. Il a été mis en évidence que cette réaction s'accompagnait d'une déhydrohalogénation, la structure proposée pour l'unité monomère qui se forme, comportant une double liaison vinylique chlorée. Dans les mêmes conditions opératoires, d'autres monomères dichlorocyclopropaniques ont été étudiés : le dichloro-1.1 phényl-2 cyclopropane (I), le dichloro-1.1 méthyl-2 phényl-2 cyclopropane (II) et le dichloro-1.1 vinyl-2 méthyl-2 cyclopropane (III). Ces monomères ont été préparés par addition du dichlorocarbène sur le styrène, l'α-méthylstyrène et l'isoprène [[2], [3]].



(I)



(II)



(III)

Par action de catalyseurs cationiques, le monomère (I) conduit à un polymère de faible masse moléculaire décrit [4] comme ayant la structure cyclopropanique (I *b*). D'après les données expérimentales exposées plus loin il est possible de proposer un schéma de polymérisation conduisant à admettre la structure (I *a*) pour l'unité monomère. Dans le cas présent, les polymérisations ont été effectuées en catalyse hétérogène par action de nombreux couples de catalyseurs de Ziegler-Natta : $Et_3Al/TiCl_4$, $Et_3Al/SnCl_4$, $Et_2AlCl/TiCl_4$, $Et_2AlCl/SnCl_4$, $EtAlCl_2/TiCl_4$, $EtAlCl_2/SnCl_4$, $(i\text{-}Bu)_3Al/TiCl_4$, $(i\text{-}Bu)_3Al/SnCl_4$, $Et_3Al/RhCl_3$, en tube scellé, le solvant étant généralement le *n*-hexane et la durée de la réaction de 24 h.

L'étude des paramètres de la polymérisation a été faite principalement sur le monomère (I) : influence de la concentration du catalyseur, nature des couples de catalyseurs, rapport Al/Ti et température. Pour des concentrations molaires de catalyseurs sensiblement constantes, et le rapport

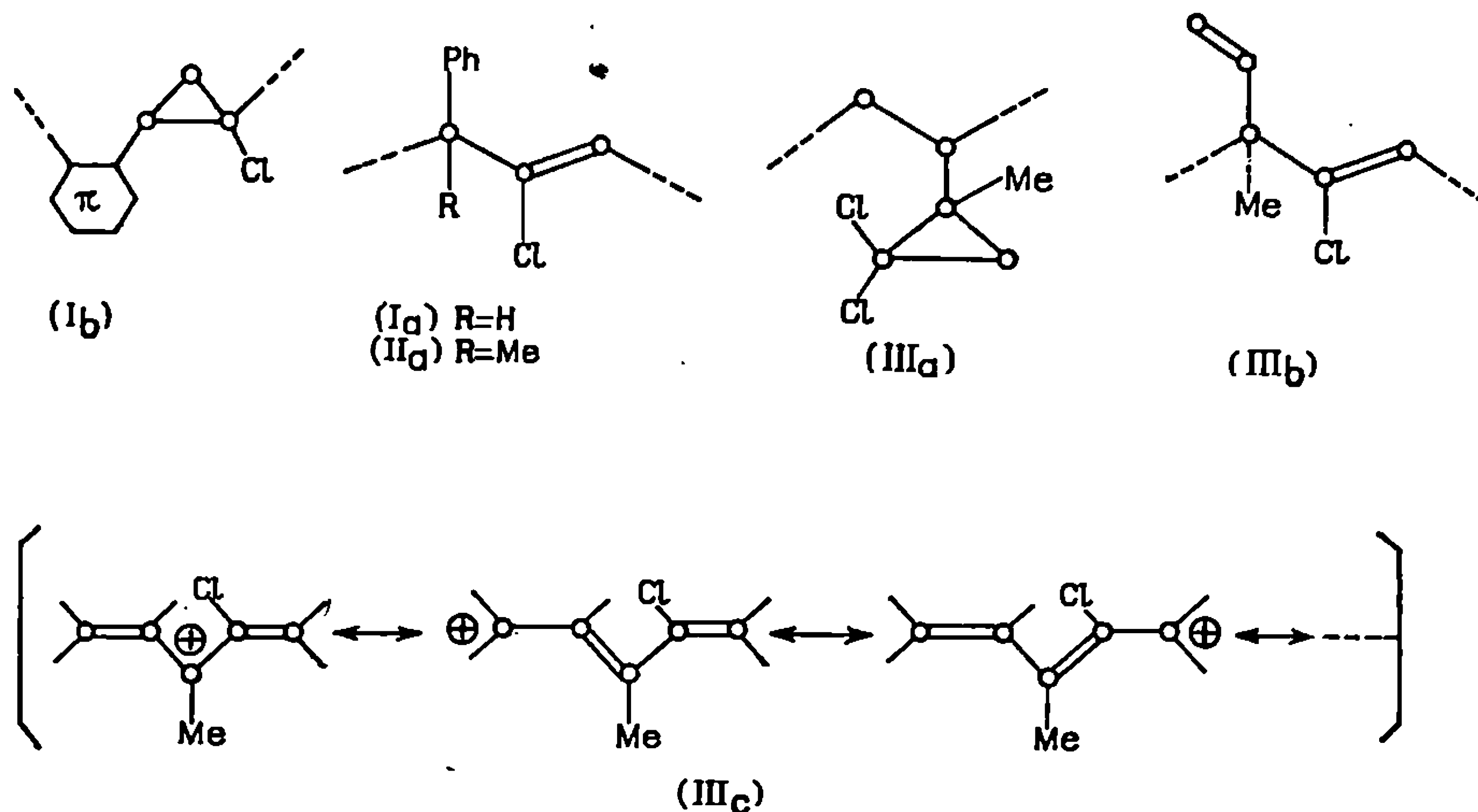
Al/Ti ou Al/Sn variant de 0,8 à 1, le monomère (I) donne des taux de conversion allant de 8 à 40 %, tandis que la masse moléculaire reste voisine de 3 000. L'activité des catalyseurs peut être classée de la façon suivante :



$$Et_3Al/SnCl_4 < EtAlCl_2/SnCl_4 < EtAlCl_2/TiCl_4 < Et_3Al/TiCl_4 < Et_2AlCl/TiCl_4.$$

L'influence de la température a été étudiée avec pour catalyseur ($Et_3Al/TiCl_4$) et un rapport Al/Ti constant de 0,8. Dans ces conditions, et entre — 30 et — 70°C, le dérivé (I) ne polymérise pratiquement pas; pour des températures comprises entre — 10 et + 20°, le taux de conversion est de l'ordre de 10 % puis entre + 50 et + 80°, il atteint 35 %. La masse moléculaire moyenne des polymères obtenus ne semble guère varier de façon appréciable en fonction de la température dans l'échelle ci-dessus mentionnée. Elle est beaucoup plus sensible à la concentration de catalyseur : la masse des polymères peut atteindre 5 à 6 000 pour de faibles concentrations mais alors le taux de conversion est peu important.

Les monomères (I) et (II) réagissent différemment aux variations des paramètres principaux : les taux de conversion pour (II) ne dépassent pas 15 % avec le couple $Et_2AlCl/TiCl_4$ [le rendement pour (I) avec le même couple était de 40 %, tous les autres facteurs étant identiques]. D'autre part (II) conduit à des polymères très solubles dans des solvants tels que le benzène, le tétrahydrofuranne, etc., alors que l'autre polymère l'est beaucoup moins dans ces mêmes solvants; ceci serait peut-être dû à des pontages entre chaînes macromoléculaires.



Comme dans le cas du diméthyldichlorocyclopropane, la microanalyse C, H et Cl confirme pour (I) et (II) la disparition d'une molécule de HCl par unité. Un mécanisme analogue à celui déjà proposé dans la Note précédente [1] donne pour les monomères (I) et (II) des structures telles que (I *a*) et (II *a*).

Le cas de (III) est plus complexe; ce monomère possède une double liaison pseudoconjuguée avec le groupe cyclopropyle. Cette structure peut être rapprochée de celle d'un système diénique 1.3 du fait de l'insaturation partielle propre au cycle en C_3. L'étape d'initiation peut se produire par attaque du catalyseur, soit sur la double liaison, soit sur le cycle. Le carbocation formé dans l'un ou l'autre cas, du type (III *c*) dans le cas de l'ouverture du cycle, jouerait le rôle d'initiateur et possèderait la possibilité d'attaquer l'un des deux systèmes insaturés du monomère (III). Les différentes polymérisations effectuées entre + 50 et + 80° par action des couples $Et_3Al/TiCl_4$ et $Et_2AlCl/TiCl_4$ ont mis en évidence une réaction de déhydrohalogénation, ce qui confirme la participation du cycle tricentrique à la polymérisation et écarte, tout au moins dans les conditions précitées, l'hypothèse d'une polymérisation par attaque de la double liaison seule.

Les études réalisées en spectroscopie infrarouge montrent que les bandes d'absorption à 900, 1620 et 3 085 cm^{-1} présentes dans les spectres du monomère et caractéristiques de la double liaison vinylique ont disparu, sauf celle de 1620 cm^{-1} qui peut être attribuée à la nouvelle double liaison chlorée. Les résultats ci-dessus ne sont pas en faveur des polymérisations qui feraient appel séparément à l'ouverture de la double liaison ou du cycle tricentrique et conduiraient alors à des unités monomères (III *a*) et (III *b*). Dans l'hypothèse où les deux groupes fonctionnels du monomère interviennent, il n'est pas possible de proposer avec certitude une structure pour l'unité monomère résultante. Une réaction de cyclisation qui conduirait à des motifs correspondant au méthylchlorocyclopentadiène ne serait pas exclue; en effet, Neureiter [5] et Ketley, Gorman et Fischer [6] ont montré la perte d'une molécule de HCl (la thermolyse du dichloro-1.1 vinyl-2 cyclopropane conduit après cyclisation au chloro-1 cyclopentadiène-1.3). Des travaux sont en cours pour réaliser la polymérisation directe d'un méthylchlorocyclopentadiène et, par suite, vérifier l'hypothèse envisagée.

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) C. Pinazzi, A. Pleurdeau et J.-C. Brosse, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1032.

(2) W. J. Dale et P. E. Swartzentruber, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 955-957.

(3) A. Ledwith et R. M. Bell, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 459-460.

(4) A. Yamada et M. Yanagita, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, 56, n° 2, 1962, p. 185-188.

(5) N. P. Neureiter, *J. Org. Chem.*, 34, 1959, p. 2044.

(6) D. Ketley, A.-J. Berlin, E. Gorman et L. P. Fischer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 305.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Collège Scientifique Universitaire, route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Application de la méthode d'addition symbolique au groupe spatial* $P\,2_1 2_1 2_1$: *structure de l'acide diéthyl-1.3 thio-2 barbiturique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bideau, Bernard Busetta** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de l'acide diéthyl-1.3 thio-2 barbiturique entre dans le cadre des travaux menés par le Laboratoire sur les barbituriques afin de trouver des relations entre propriétés pharmacologiques et structures cristallines.

Maille et groupe spatial. — Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$, et le nombre de molécules par maille est égal à 4. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 21,11\ \text{Å}, \qquad b = 9,44\ \text{Å}, \qquad c = 4,87\ \text{Å}.$$

Détermination des phases. — Les phases ont été déterminées par la méthode d'addition symbolique [1]. Dans un premier stade de travail, la relation

$$\Phi_h \simeq \langle \Phi_k + \Phi_{h-k} \rangle_{k_r}$$

permet de calculer les phases des réflexions importantes à partir de celles qui ont été choisies pour origine et symboles [2] :

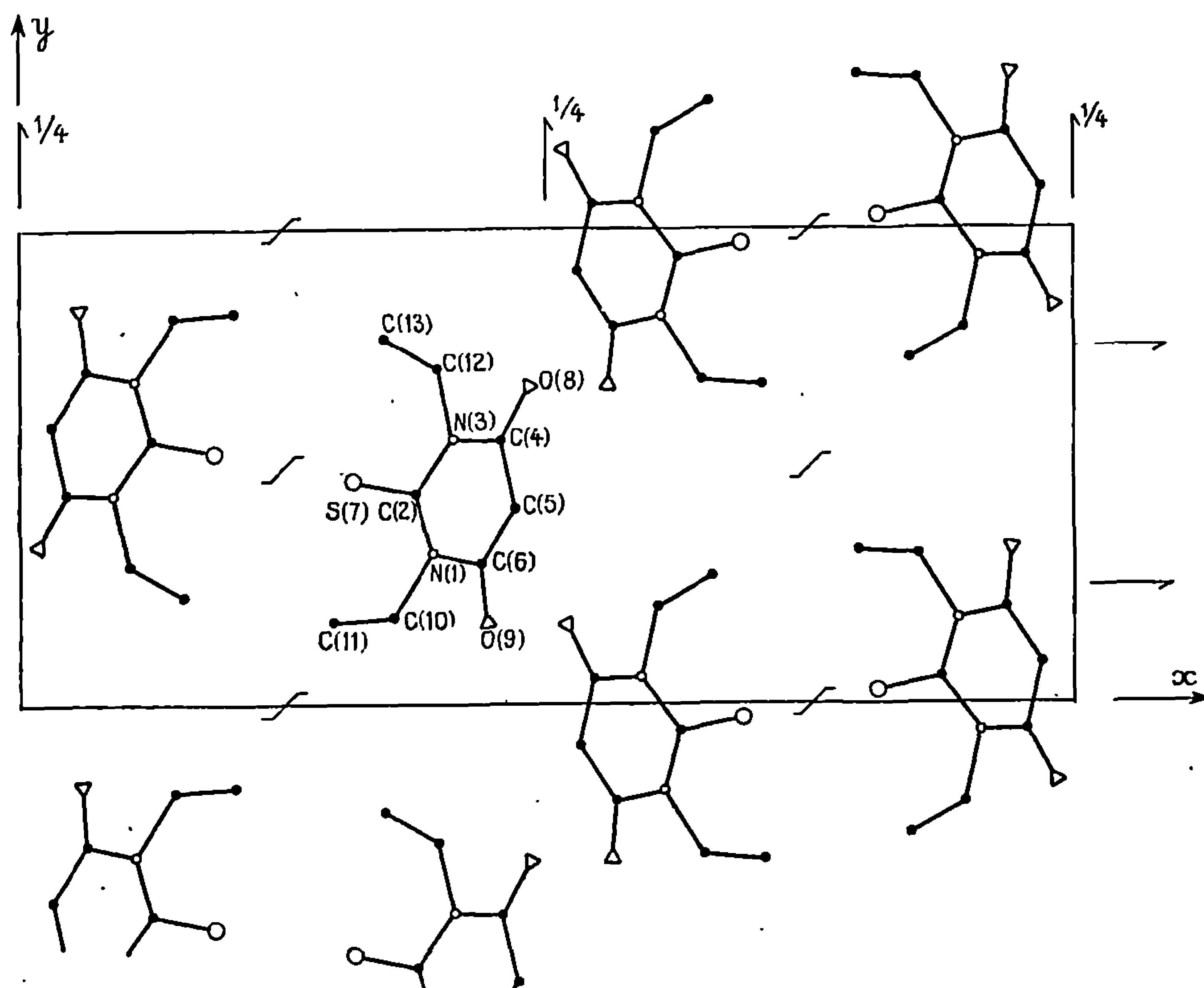
0 9 1	$\frac{\pi}{2}$	Origine
18 5 0	0	Origine
15 1 0	$\frac{\pi}{2}$	Origine
4 4 4	m	: Enantiomorphe
22 2 0	a	Symboles
8 0 2	b	Symboles
15 3 2	c	Symboles

Ensuite, les phases obtenues ont été affinées au moyen de la formule

$$\operatorname{tg}\Phi_h \simeq \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin(\Phi_k + \Phi_{h-k})}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos\Phi_k + \Phi_{h-k})},$$

E est le facteur de structure normalisé.

A la fin de l'affinement, 269 réflexions sur 759 ont été utilisées pour déterminer la structure. A ce stade, le facteur d'échelle nécessaire pour mettre les facteurs normalisés calculés statistiquement à l'échelle des facteurs normalisés observés est $k = 6,69$.



Projection de la structure parallèlement à l'axe Oz.

On a pu alors fixer l'exactitude de la détermination par le calcul du facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum |E_{calc} - E_{obs}|}{\sum E_{obs}} = 0,227.$$

Résultats. — Les valeurs des phases obtenues ont été suffisamment précises pour permettre de calculer des sections de densité électronique aisément interprétables. Les différents atomes étant affectés d'un coefficient moyen d'agitation thermique isotrope, les résultats suivants ont été obtenus :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
S (7)	0,315	0,470	0,058
C (2)	0,373	0,447	0,831
N (3)	0,409	0,562	0,725
C (4)	0,454	0,555	0,534
C (5)	0,469	0,416	0,413
C (6)	0,434	0,298	0,522
N (1)	0,389	0,316	0,717
O (8)	0,480	0,667	0,453
O (9)	0,442	0,169	0,428
C (10)	0,351	0,187	0,821
C (11)	0,293	0,165	0,640
C (12)	0,392	0,710	0,837
C (13)	0,343	0,776	0,643

Actuellement, le coefficient de reliabilité est égal à 14 %. L'affinement de la structure se poursuit. La figure représente la projection de la structure parallèlement à l'axe Oz. On a calculé l'écart moyen entre les phases déterminées et les phases réelles obtenues après l'affinement de la structure $\langle \Delta\Phi \rangle = 22°,9$.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) J. KARLE et I. L. KARLE, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(2) HAUPTMAN et J. KARLE, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 45.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Minéralogie,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du pinorésinol diméthyléther dibromé.* Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Vialard**, présentée par M. Jean Wyart.

On obtient facilement, par cristallisation du pinorésinol diméthyléther dibromé dans le méthanol, des aiguilles de 0,5 mm de longueur, d'épaisseur 0,05 mm, de symétrie monoclinique.

La formule chimique globale est $Br_2C_{22}O_6H_{24}$.

Les enregistrements ont été faits par rotation du cristal autour de l'axe d'allongement $\vec{a}$ et de l'axe $\vec{c}$. La radiation λK_α du cuivre : 1,5416 a été utilisée. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 4{,}82\text{ Å},\quad b = 26{,}9\text{ Å},\quad c = 8{,}44\text{ Å},\quad \beta = 102^\circ{,}5,$$
$$V = 1068\text{ Å}^3.$$

1800 taches de diffraction réparties sur cinq strates ont été mesurées à l'aide d'un densitomètre et corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Les corrections d'absorption n'ont pas été faites.

Le coefficient général de température a été calculé par la méthode de Wilson, B = 3,5.

Les taches de diffraction suivent la loi d'extinction selon laquelle $0k0$ est absent pour $k = 2n + 1$; deux groupes spatiaux sont alors possibles : $P2_1/m$ et $P2_1$.

Pour lever cette ambiguïté, un test sur la pyroélectricité des cristaux a été effectué, il confirma le caractère non centré de la molécule ($P2_1$) avec Z = 2.

TABLEAU I.

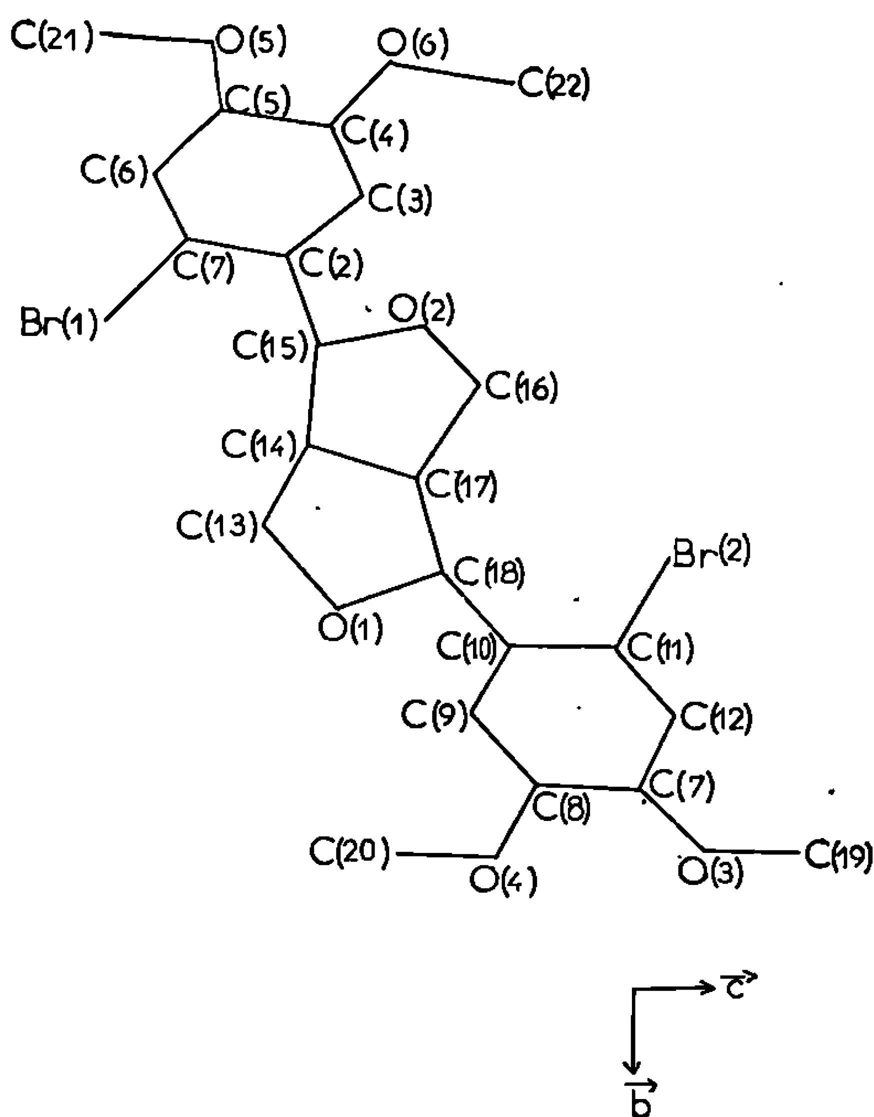
	x.	y.	z.	B.		x.	y.	z.	B.
Br_1...	—0,740	—0,334	—0,875	3,1	C_7....	—0,666	—0,101	0,008	3,3
Br_2...	—0,074	—0,215	—0,057	3,1	C_8....	—0,799	—0,102	—0,155	2,1
					C_9....	—0,719	—0,137	—0,256	1,7
O_1....	—0,421	—0,191	—0,471	2,1	C_{10}...	—0,506	—0,172	—0,194	1,8
O_2....	—0,353	—0,326	—0,335	3,0	C_{11}...	—0,374	—0,171	—0,031	2,2
O_3....	—0,742	—0,066	0,109	3,3	C_{12}...	—0,453	—0,135	0,070	1,6
O_4....	—1,006	—0,068	—0,216	1,9	C_{13}...	—0,397	—0,231	—0,578	3,4
O_5....	—1,318	—0,476	—0,674	3,5	C_{14}...	—0,610	—0,272	—0,513	1,1
O_6....	—1,041	—0,464	—0,383	4,5	C_{15}...	—0,460	—0,324	—0,503	3,9
					C_{16}...	—0,537	—0,302	—0,238	2,6
C_1....	—0,831	—0,375	—0,712	4,3	C_{17}...	—0,621	—0,257	—0,340	1,5
C_2....	—0,729	—0,366	—0,547	1,5	C_{18}...	—0,424	—0,209	—0,302	5,7
C_3....	—0,784	—0,398	—0,432	1,7	C_{19}...	—0,610	—0,073	0,273	6,5
C_4....	—1,000	—0,431	—0,481	3,5	C_{20}...	—1,138	—0,069	—0,382	2,8
C_5....	—1,101	—0,439	—0,649	1,4	C_{21}...	—1,435	—0,478	—0,855	1,2
C_6....	—1,052	—0,406	—0,762	2,3	C_{22}...	—0,986	—0,455	—0,183	5,7

Une projection de Patterson dans le plan Oyz a permis de placer les atomes de brome.

Une première projection de Fourier (Oyz) a fourni une structure cohérente dont le parachèvement n'a cependant pas convergé ($R = 0,30$).

Nous avons poursuivi l'étude de cette structure en calculant des sections de Patterson et des projections généralisées pour les strates $1\,kl$, $2\,kl$.

Après avoir exploité toutes les méthodes bidimensionnelles nous avons essayé une nouvelle hypothèse. Trente sections de Fourier ont été calculées.



Elles ont permis de déterminer avec plus de précision les coordonnées des atomes d'oxygène et de carbone.

Après avoir calculé à l'aide du photosommateur de von Eller les projections de Fourier $(x, 0, z)$, $(x, y, 0)$, $(0, y, z)$, un affinement relatif à la strate $0\,kl$ a été effectué sur l'Univac de la Faculté d'Orsay; le facteur de reliabilité est descendu à 0,10.

Un affinement tridimensionnel sur ordinateur CDC 3600 précédé par cinq cycles d'affinement suivant la méthode Vallino conduisit à un R de 0,15.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont groupés dans le tableau I.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(*I.R.C.H.A.*, 12, *quai Henri-IV, Paris*, 4e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Stabilité des complexes iode-iodure dans le carbonate de propylène.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Maurice L'Her**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans le carbonate de propylène l'iode et l'iodure forment un complexe stable de formule I_3^- et en présence d'un excès d'iodure un complexe supérieur peu stable I_5^-. L'existence du complexe I_3^- a été mise en évidence par voltammétrie : oxydation de solutions d'iodure et réduction de solutions d'iode à l'électrode de platine poli. Les constantes de stabilité des deux complexes I_3^- et I_5^- ont été calculées à partir de mesures potentiométriques ($pK_1 = 7{,}9$, $pK_2 = 1{,}9$ à force ionique 0,1).

Dans de nombreux solvants aprotiques, l'iode forme avec l'iodure un complexe I_3^- stable. La constante de stabilité de ce type de complexe a été mesurée dans l'acétonitrile [(1), (2), (3)], l'anhydride acétique (4), le diméthylformamide [(3), (5)], le diméthylsulfoxyde [(3), (6)] et le diméthylacétamide (3); les valeurs publiées sont du même ordre de grandeur et comprises entre $10^{-6,8}$ et $10^{-8,4}$. Cependant, le complexe supérieur I_5^- n'a été mis en évidence que dans l'acétonitrile (7) et dans l'hexaméthylphosphotriamide (3).

Nous avons pu démontrer l'existence des espèces I_3^- et I_5^- dans le carbonate de propylène et calculer les constantes de stabilité de ces complexes à partir de mesures potentiométriques.

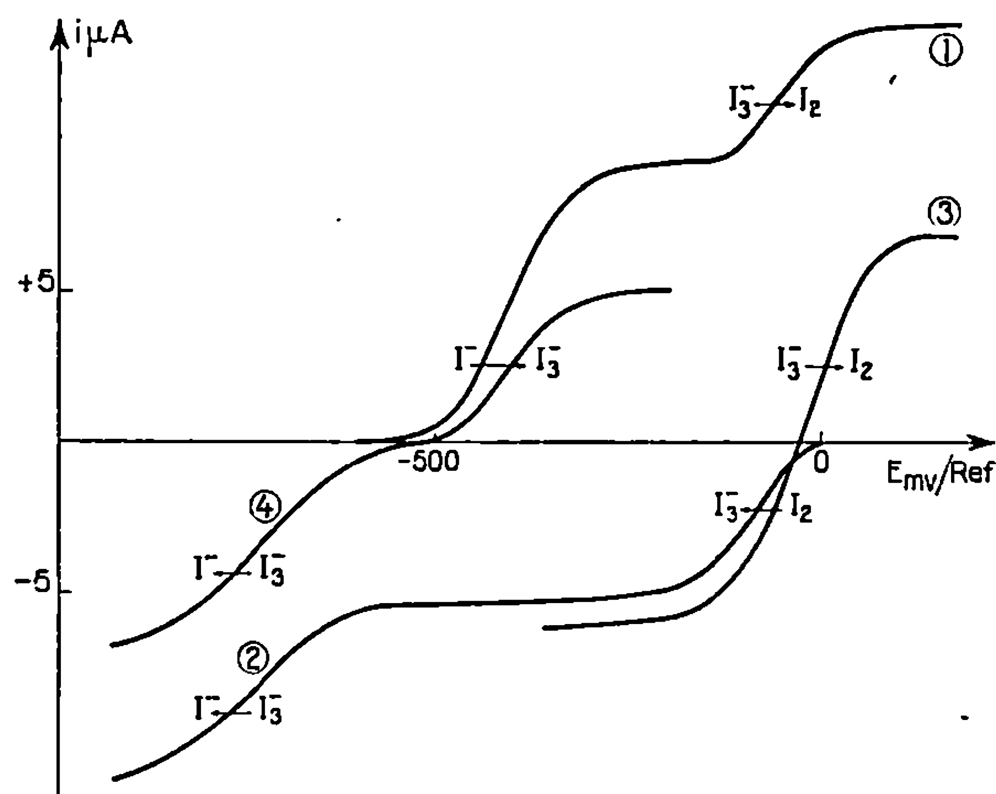
Cette étude a été effectuée en utilisant du carbonate de propylène purifié par distillation sous vide et débarrassé d'impuretés alcooliques par passage sur tamis moléculaire 4 Å. La teneur en eau du milieu réactionnel était d'environ 0,05 %. Les mesures ont été faites à force ionique constante égale à 0,1, en présence de perchlorate de tétraéthylammonium. Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence constituée par la demi-pile $Ag/AgClO_4$ 10^{-2} M, $Et_4NClO_4 10^{-1}$ M, électrode dont nous avons vérifié le fonctionnement correct dans le carbonate de propylène (8); la liaison entre l'électrode de référence et la solution étudiée était assurée par une jonction liquide (perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M).

ÉTUDE VOLTAMPÉROMÉTRIQUE. — La courbe d'oxydation de l'iodure présente deux vagues (*fig.*, courbe 1) dont le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration de l'iodure en solution. Nous avons vérifié, par coulométrie à potentiel contrôlé, que la première vague correspond à un échange de deux électrons pour trois molécules d'iodure.

La réaction électrochimique est donc :



(1) $$3I^- - 2e^- \rightarrow I_3^-.$$



Courbes voltampérométriques du système I(O)/I(—I) sur platine poli, en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M.

Courbe 1 : Iodure de tétraéthylammonium 10^{-2} M;
» 2 : Iode 5.10^{-3} M;
» 3 : Mélange équimoléculaire iode/triiodure 5.10^{-3} M;
» 4 : Mélange équimoléculaire iodure/triiodure 5.10^{-3} M.

La comparaison des hauteurs respectives de la première et de la seconde vague (rapport 2) permet de conclure que cette dernière correspond à l'oxydation du triiodure en iode suivant :



(2) $$2\,I_3^- - 2e^- \rightarrow 3\,I_2.$$

Les potentiels de demi-vague correspondants sont les suivants :

$$E_{\frac{1}{2}1} = -0{,}40\ \text{V} \quad \text{et} \quad E_{\frac{1}{2}2} = -0{,}01\ \text{V} \quad \text{pour} \quad |I^-| = 10^{-2}\ \text{M}.$$

La réduction de l'iode (*fig.*, courbe 2) correspond aux réactions électrochimiques inverses; les potentiels de demi-vague étant

$$E'_{\frac{1}{2}1} = \text{env.}\ -1{,}00\ \text{V} \quad \text{et} \quad E'_{\frac{1}{2}2} = -0{,}06\ \text{V} \quad \text{pour} \quad |I_2| = 5.10^{-3}\ \text{M}.$$

L'analyse des courbes voltampérométriques relatives à l'oxydation et à la réduction de mélanges équimoléculaires de triiodure et d'iode d'une part (*fig.*, courbe 3) et de triiodure et d'iodure d'autre part (*fig.*, courbe 4) montre que si le système I_3^-/I_2 est quasi réversible, le système I^-/I_3^- est assez lent à l'électrode de platine poli.

Une étude voltampérométrique analogue du système Br (O)/Br (— I) dans le carbonate de propylène montre que le bromure donne avec le brome un complexe Br_3^- stable mais que les systèmes Br_3^-/Br_2 et Br^-/Br_3^- sont lents.

MESURE DE LA CONSTANTE DE STABILITÉ K_1 DU COMPLEXE I_3^-. — La valeur de pK du complexe I_3^- est donnée par la formule ([1]) :

$$pK_1 = \frac{E_2'^0 - E_1'^0}{0{,}087}, \quad \text{avec} \quad K_1 = \frac{|I_2|.|I^-|}{|I_3^-|} \qquad pK_1 = -\log K_1,$$

$E_1'^0$ et $E_2'^0$ étant les potentiels normaux apparents des systèmes I_3^-/I^- et I_2/I_3^-.

Les valeurs de $E_1'^0$ et $E_2'^0$ ont été calculées à partir de mesures du potentiel d'équilibre de solutions équimoléculaires en I_3^- et I^- d'une part et en I_2 et I_3^- d'autre part. Nous avons fait varier la concentration C de ces mélanges de 10^{-3} à 10^{-2} M dans le cas de I_3^-/I^- et de 10^{-3} à 5.10^{-2} M dans le cas de I_2/I_3^-. Les courbes $E = f(\log C)$ sont des droites qui, extrapolées pour $C = 1$ M, fournissent les valeurs des potentiels normaux apparents :

$$E_1'^0 = +0{,}650 \pm 0{,}005 \text{ V}, \qquad E_2'^0 = -0{,}005 \pm 0{,}005 \text{ V},$$

d'où $pK_1 = 7{,}9$.

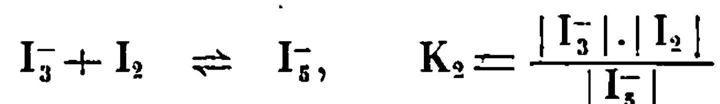
La valeur de la constante de stabilité du complexe triiodure est du même ordre de grandeur dans le carbonate de propylène que dans les différents solvants aprotiques précédemment cités.

MESURE DE LA CONSTANTE DE STABILITÉ K_2 DU COMPLEXE I_5^-. — La courbe expérimentale $E = f(\log C)$ pour le système I_2/I_3^- s'écarte de la droite théorique lorsque la concentration devient supérieure à 10^{-2} M; cet écart peut être attribué à la présence d'un complexe supérieur de formule I_5^-. Une vérification de cette hypothèse a été tentée en effectuant un titrage potentiométrique d'une solution d'iode par de l'iodure de tétraéthylammonium. Si l'on admet en effet la présence en solution de l'unique complexe I_3^-, l'équation de la courbe de titrage est donnée par l'expression

$$E = E_2'^0 + 0{,}029 \log C_0 + 0{,}029 \log \frac{(1-x)^3}{x^2},$$

C_0 étant la concentration initiale de l'iode et $x\,C_0$ la concentration totale de l'iodure ajouté. La transformée logarithmique $E = f\{\log[(1-x)^3/x^2]\}$ tracée pour la valeur $C_0 = 10^{-2}$ M est bien une droite sauf au début du titrage ($0 < x < 0{,}2$) lorsque la quantité d'iodure ajoutée est faible devant celle de l'iode, ces conditions étant les plus favorables à la formation de I_5^-.

La constante de l'équilibre



$$I_3^- + I_2 \rightleftharpoons I_5^-, \qquad K_2 = \frac{|I_3^-|.|I_2|}{|I_5^-|}$$

a donc été calculée à partir des mesures potentiométriques du début de titrage ($0 < x < 0{,}1$), en adoptant comme hypothèse simplificatrice que la concentration du complexe I_5^- est négligeable devant $(1-x)\,C_0$.

Les calculs conduisent à une valeur de K_2 constante ($pK_2 = 1,9$), ce qui confirme l'existence du complexe I_3^- dans le carbonate de propylène. Compte tenu de sa faible stabilité, ce complexe ne peut exister qu'en présence d'un excès d'iode.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) J. Desbarres, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 502.
(2) R. T. Iwamoto et I. V. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 218.
(3) R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
(4) V. Plichon, J. Badoz-Lambling et G. Charlot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 287.
(5) C. Sinicki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 194.
(6) F. W. Hiller et J. H. Krueger, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 528.
(7) A. I. Popov, R. H. Rygg et N. E. Skelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5740.
(8) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Victor-Le-Gorgeu, Brest, Finistère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique des trithiocarbonates de baryum et de strontium.* Note (*) de MM. **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude radiocristallographique des trithiocarbonates de baryum et de strontium permet de conclure à une isotypie entre ces deux sels, en leur attribuant comme groupes spatiaux, paramètres et nombre de motifs par maille :

$$D_3^4,\ P_{3_1 21};\quad D_3^6,\ P_{3_2 21};\quad C_6^2,\ P_{6_1}\ \text{ou}\ C_6^3,\ P_{6_5}.$$

$BaCS_3$: $a = 6{,}527 \pm 0{,}008$ Å, $c = 19{,}93 \pm 0{,}04$ Å, $\frac{c}{a} = 3{,}053$, $Z = 6$;

$SrCS_3$: $a = 6{,}28 \pm 0{,}02$ Å, $c = 20{,}08 \pm 0{,}06$ Å, $\frac{c}{a} = 3{,}20$, $Z = 6$.

Le trithiocarbonate de baryum est préparé en solution aqueuse : il précipite par addition de chlorure de baryum à du trithiocarbonate de sodium. La méthode de Yeoman ([1]) en milieu hydroalcoolique est adaptée pour la préparation du trithiocarbonate de strontium. La pureté des produits est contrôlée par analyses chimiques, thermogravimétriques, radiocristallographiques et par spectrographie infrarouge.

Notre étude radiocristallographique utilise les diagrammes de poudre des deux trithiocarbonates. L'indexation des raies de diffraction est faite par une méthode analytique à l'aide d'un ordinateur « I. B. M., » type 1620, à partir d'un programme FORTRAN que nous avons établi pour les différents systèmes cristallins hormis le système triclinique. Une détermination précise des paramètres peut alors être effectuée par une méthode d'extrapolation graphique déjà utilisée par Pannetier ([2]).

Dans un premier temps, nous avons appliqué ces deux méthodes à l'étude du trithiocarbonate de baryum pour lequel nous disposions des données d'une étude sur monocristal de Krebs, Gattow et Müller ([3]). D'après ces auteurs, le trithiocarbonate de baryum cristallise dans le système hexagonal, groupe spatial D_3^4, D_3^6, C_6^2 ou C_6^3. Les conditions limitant les réflexions possibles sont les suivantes : $00l$, $l = 6\,n$. Les paramètres a et c ont pour valeurs respectives $6{,}54 \pm 0{,}02$ Å et $19{,}97 \pm 0{,}04$ Å, d'où $c/a = 3{,}054$. La densité expérimentale $d_{\text{exp}}^{25} = 3{,}305 \pm 0{,}005$ g/cm^3, permet de conclure à l'existence de 6 molécules par maille; la densité calculée dans ce cas est $d_{\text{calc}}^{25} = 3{,}30$ g/cm^3.

A partir de ces valeurs des paramètres a et c, nous obtenons, en utilisant l'ordinateur « I. B. M. », une liste des valeurs des distances interréticulaires pour une série d'indices hkl. La comparaison de cette série de valeurs d

TABLEAU I.

d.	I_r.	*h k l.*	*d.*	I_r.	*h k l.*	*d.*	I_r.	*h k l.*
5,654.......	55	1 0 0	2,864.....	–	1 0 6 ; 1 1 3	2,327......	–	1 1 6
5,440.......	–	1 0 1	2,825.....	25	2 0 1 ; 2 0 0	2,149......	–	1 1 7
4,917.......	–	1 0 2	2,718.....	100	2 0 2 ; 1 1 4	2,124......	–	2 1 1
4,308.......	15	1 0 3	2,597.....	–	2 0 3	1,869......	–	3 0 1
3,720.......	–	1 0 4	2,526.....	–	1 1 5 ; 1 0 7	1,6115.....	–	2 2 2
3,319.......	60	0 0 6	2,456.....		2 0 4	1,5472.....	–	2 2 4
3,264.......	–	1 1 0 ; 1 0 5				1,4114.....	–	4 0 0
3,220.......	45	1 1 1						
3,102.......	–	1 1 2						

avec celles obtenues à partir du diagramme de poudre permet d'indexer toutes les raies de diffraction de ce diagramme. L'ensemble des valeurs ainsi obtenues est rassemblé dans le tableau I.

La méthode d'extrapolation graphique appliquée alors donne des valeurs voisines de celles avancées par Krebs, Gattow et Müller :

$$a = 6,527 \pm 0,008\,\text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 19,93 \pm 0,04\,\text{Å}.$$

Cette application préliminaire au trithiocarbonate de baryum a été précieuse pour développer une étude analogue sur le sel de strontium. En effet la ressemblance entre les diagrammes de poudre des deux sels, aussi bien quant au nombre relativement restreint des raies de diffraction qu'à leur distribution en position et en intensité permet de penser à une isotypie structurale.

Nous avons donc admis cette isotypie pour indexer les principales raies de diffraction du spectre Debye-Scherrer du sel de strontium. En attribuant les indices respectifs 100 et 202 aux distances interréticulaires 5,450 et 2,624 Å, on obtient comme premières valeurs des paramètres de la maille supposée hexagonale : $a = 6,25$ Å; $b = 20,3$ Å.

Nous utilisons alors, avec ces valeurs des paramètres, le même programme que précédemment à l'ordinateur « I. B. M. », et nous obtenons une série de valeur *d* pour l'ensemble des raies du spectre de Debye-Scherrer.

La bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées des distances interréticulaires nous permet d'envisager la poursuite des calculs. A cette fin, nous effectuons une extrapolation graphique à abscisse nulle qui nous donne un couple de valeurs beaucoup plus précises pour les paramètres :

$$a = 6,28 \pm 0,02\,\text{Å}, \qquad c = 20,08 \pm 0,06\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 3,20.$$

Avec ces dernières valeurs nous repassons le programme à l'ordinateur. La série des valeurs interréticulaires ainsi calculées concorde bien avec les valeurs observées (tableau II), ce qui justifie l'hypothèse de départ.

TABLEAU II.

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h k l.
5,4501.......	5,4386	20	1 0 0	2,6241.......	2,6247	100	2 0 2
5,2665.......	5,2494	20	1 0 1	2,5334.......	2,5372	–	1 0 7
4,7905.......	4,7820	–	1 0 2	2,4767.......	1,4736	20	1 1 5
4,2348.......	4,2209	–	1 0 3	2,3901.......	2,3910	55	2 0 4
3,3532.......	3,3466	80	0 0 6	2,2839.......	2,2898	–	1 1 6
3,1058.......	3,1022	20	1 1 1	2,2553.......	2,2516	–	2 0 5
2,9955.......	2,9968	10	1 1 2	2,1157.......	2,1178	15	{ 2 0 6 1 1 7
2,8500.......	2,8502	10	{ 1 0 6 1 1 3	2,0509.......	2,0556	–	2 1 0
2,6961.......	2,6947	20	2 0 1	2,0455.......	2,0449	–	2 1 1

Ici encore les conditions limitant les réflexions possibles sont vérifiées pour $00l : l = 6n$.

La densité calculée est $d_{calc} = 2,85$ g/cm^3 en bon accord avec la densité expérimentale mesurée par une méthode pyenométrique, $d_{exp} = 2,82 \pm 0,003$ g/cm^3. Elle permet d'envisager un nombre de motifs par maille $Z = 6$.

En conclusion l'isotypie structurale entre les trithiocarbonates de baryum et de strontium est bien établie.

(*) Séance du 12 février 1968.

(1) YEOMAN, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 38.
(2) PANNETIER et GAULTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 188.
(3) KREBS, GATTOW et MÜLLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 337, 1965, p. 279.

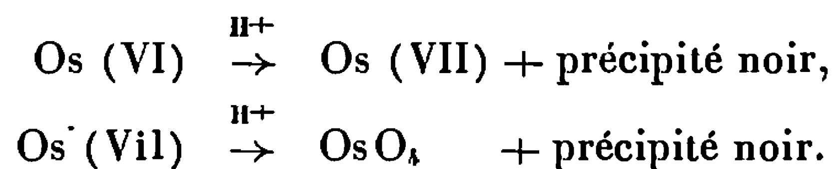
(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'acidification des solutions d'osmiates.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bavay**, **Jacques Nicole**, **Guy Nowogrocki** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'acidification des solutions d'osmiates, suivie par spectrophotométrie, pHmétrie et conductimétrie, met en évidence deux réactions successives de dismutation faisant intervenir l'osmium heptavalent en solution et l'osmium pentavalent sous forme de précipité.

L'addition d'un acide à une solution violette d'osmiate provoque l'apparition d'un précipité noir tandis que la solution vire au rouge sombre puis se décolore par formation de tétroxyde d'osmium.

L'ensemble des réactions peut s'écrire de façon schématique :



$$\text{Os (VI)} \xrightarrow{H^+} \text{Os (VII)} + \text{précipité noir},$$
$$\text{Os (VII)} \xrightarrow{H^+} OsO_4 + \text{précipité noir}.$$

L'étude spectrophotométrique montre un accroissement de l'absorption à 300 mμ significatif de la destruction de l'osmiate avec apparition simul-

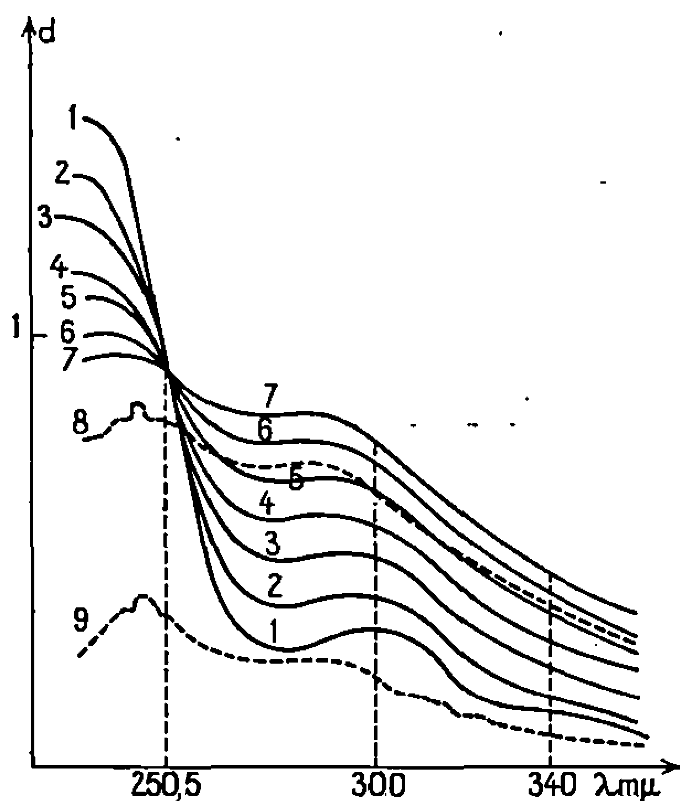


Fig. 1. — Évolution du spectre d'absorption au cours de l'acidification. 1, spectre initial; 9, spectre final.

tanée d'osmium heptavalent ([1]). La présence d'un point isobestique à 250,5 mμ exclut l'existence d'autres ions en solution; sa disparition pour une certaine acidité révèle une deuxième réaction où l'osmium (VII) se dismute à son tour en tétroxyde et précipité noir (*fig.* 1).

Le premier stade de l'acidification (A-B) consiste en la neutralisation de la soude en excès (*fig.* 2). A partir du point B, l'osmium (VI) se transforme en osmium (VII) jusqu'au point C et simultanément la quantité d'osmium en solution diminue par suite de la formation du précipité

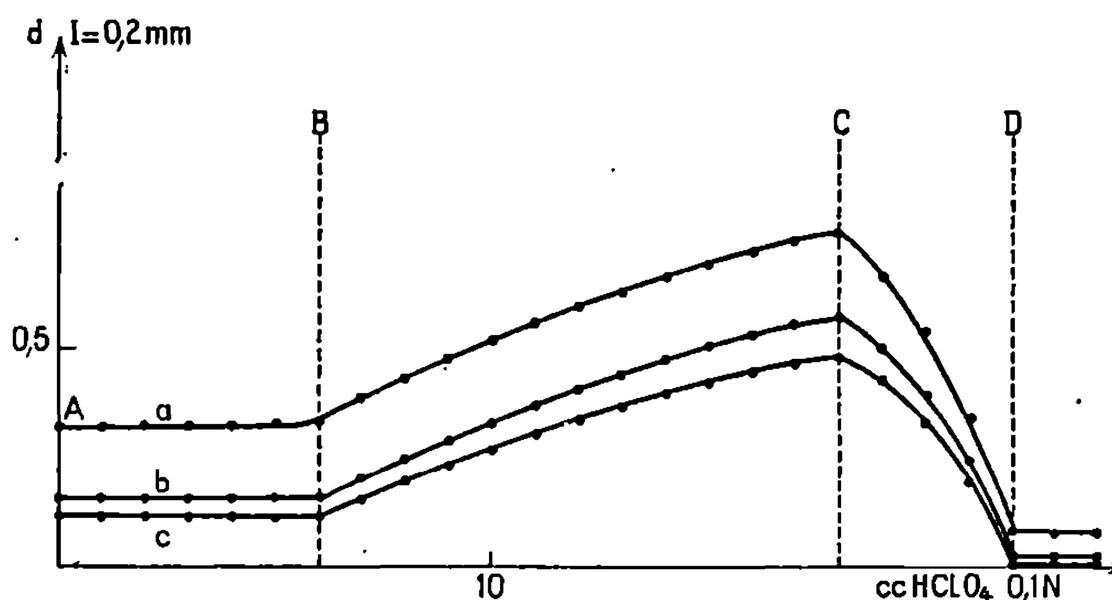


Fig. 2. — Variation de la densité optique au cours de l'acidification.
(*a*) à 300 mμ; (*b*) à 325 mμ; (*c*) à 340 mμ.

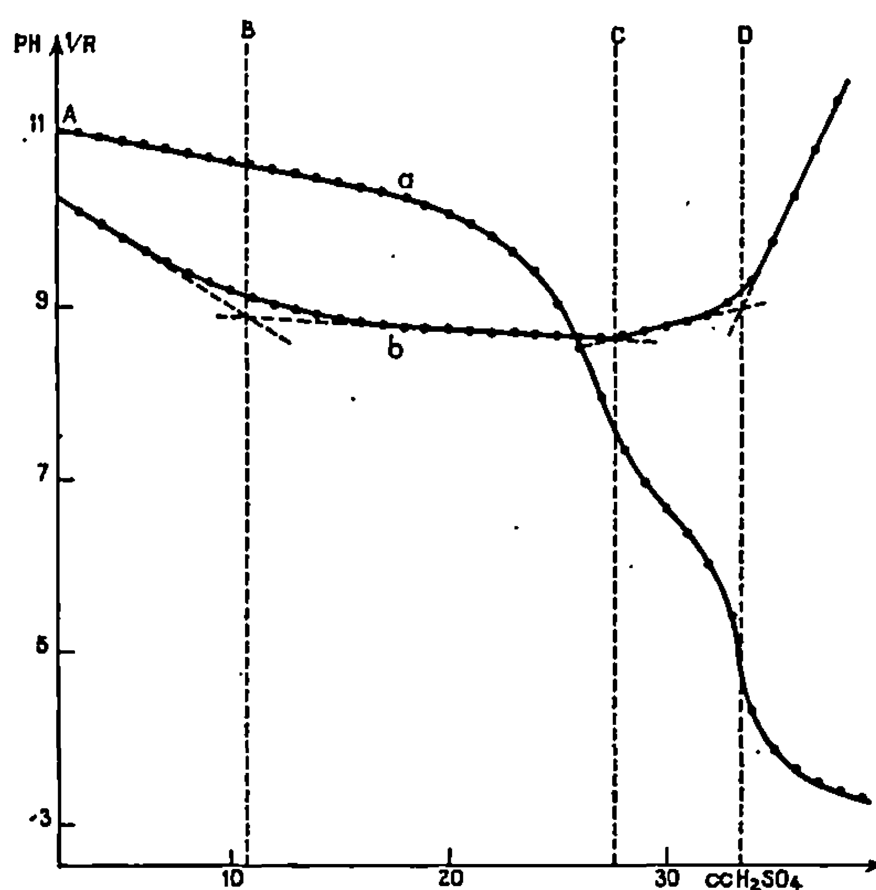


Fig. 3. — Variation du pH (*a*) et de la conductivité (*b*)
au cours de l'acidification.

noir. De C à D, l'osmium (VII) se détruit à son tour avec formation de tétroxyde.

Les quantités d'acide ajoutées entre B et C et entre C et D peuvent être reliées par leur rapport

$$\frac{(H^+)_{BC}}{(H^+)_{CD}} = 3.$$

La figure 3 représente les variations du pH (*a*) et de la conductivité (*b*) en fonction de l'addition d'acide : ces courbes présentent trois points singuliers, les mêmes que ceux déterminés par spectrophotométrie.

L'osmium mis en jeu au départ se trouve engagé d'une part dans les réactions d'ions et d'autre part dans le précipité noir qui se forme dès le début de l'acidification. En C, la moitié de l'osmium (VI) se retrouve en solution sous forme d'osmium (VII), l'autre moitié sous forme précipitée

ce qui implique que la dismutation doit faire apparaître l'osmium au degré d'oxydation 5 dans le précipité :



$$2\,Os\,(VI) \rightarrow 1\,Os\,(VII) + 1\,Os\,(V).$$

Le bilan analytique de l'osmium, en solution et précipité, confirme ce schéma réactionnel.

Suivant C-D se produit la deuxième dismutation :



$$3\,Os\,(VII) \rightarrow 2\,OsO_4 + 1\,Os\,(V).$$

En fin d'acidification, les 2/3 de l'osmium initial se retrouvent sous forme précipitée ce qui est en accord avec la réaction globale



$$3\,Os\,(VI) \rightarrow OsO_4 + 2\,Os\,(V).$$

tandis que l'équation généralement admise à ce jour,



$$2\,Os\,(VI) \rightarrow OsO_4 + 1\,Os\,(IV)$$

imposerait la présence sous forme précipitée de la moitié de l'osmium initial.

L'isolement du précipité, qui semble être un oxyde hydraté de l'osmium pentavalent, est délicat en raison de son instabilité avec dégradation en OsO_2, de ses propriétés adsorbantes et de sa facile évolution en colloïdes. Sa propriété la plus remarquable est la dismutation en milieu basique suivant la réaction probable



$$2\,Os\,(V) \rightarrow Os\,(VI) + Os\,(IV).$$

Conclusion. — Les études spectrophotométrique, pHmétrique et conductimétrique de l'acidification des solutions d'osmiates permettent d'écrire deux réactions successives de dismutation :



$$2\,Os\,(VI) \rightarrow Os\,(VII) + Os\,(V),$$



$$3\,Os\,(VII) \rightarrow 2\,OsO_4 + Os\,(V).$$

L'osmium pentavalent semble être un oxyde hydraté.

Ces phénomènes observés pour les composés de l'osmium présentent une grande analogie avec ceux du ruthénium [2].

(*) Séance du 11 mars 1968.

(1) J.-C. Bavay, G. Nowogrocki et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1967, p. 2030-2032.

(2) G. Nowogrocki et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 688-690.

(Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Faculté des Sciences de Lille,
École Nationale Supérieure de Chimie,
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux composés d'addition formés par réaction du chlorure de cyanogène avec les pentachlorures de niobium (V) et tantale (V).* Note (*) de M. **John MacCordick**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure de cyanogène liquide sur les pentachlorures de niobium (V) et tantale (V), à 0°, conduit aux composés d'addition nouveaux $NbCl_5, CNCl$ et $TaCl_5, CNCl$. Les composés ont été caractérisés par analyse, thermogravimétrie, diagrammes de poudre, spectrophotométrie infrarouge et conductibilité.

On connaît depuis longtemps des composés intermoléculaires formés par action du chlorure de cyanogène sur des chlorures minéraux [(1), (2)]. Pourtant, leur nombre est encore assez limité; dans le cinquième groupe, seul le dérivé d'antimoine, $SbCl_5, CNCl$, semble avoir été préparé et étudié [(2), (3), (4)].

En faisant agir un excès de chlorure de cyanogène liquide sur les pentachlorures de niobium et de tantale purs, pendant 2-3 jours à 0° et sous agitation, nous avons pu préparer les complexes d'addition $NbCl_5, CNCl$ et $TaCl_5, CNCl$. La sensibilité hygroscopique des produits de départ et des complexes formés nous oblige à faire toutes les opérations de synthèse et de manipulation à l'abri de l'humidité. Les produits d'addition sont isolés en évaporant l'excès de CNCl liquide, à 0°, sous pression réduite (20 mm de mercure). On obtient les complexes à l'état de poudre cristalline, stables sous azote sec à la température ordinaire. Le composé de niobium est jaune, celui de tantale blanc.

Analyse :

		M (%).	Cl (%).	CN (%).	Somme (%).
$NbCl_5, CNCl$	calculé	28,01	64,14	7,85	100,00
	trouvé	27,55	64,14	7,69	99,38
		27,95	63,83	7,61	99,39
$TaCl_5, CNCl$	calculé	43,11	50,70	6,19	100,00
	trouvé	43,40	50,79	5,88	100,07
		43,17	50,96	5,91	100,04

Les pentachlorures et les complexes d'addition ne sont que peu solubles dans un excès 7 à 10 fois molaire de CNCl liquide à 0°. Cependant, la solubilité augmente rapidement avec la température. $NbCl_5$ est soluble à 5° (3) et $TaCl_5$ forme à 20° une solution dont le résidu d'évaporation est une résine qui ne cristallise que partiellement. La composition du produit obtenu avec CNCl semble ainsi dépendre sensiblement des conditions de

température et de durée de réaction choisies et explique peut-être le fait que Woolf n'a pu constater aucune réaction entre $NbCl_5$ et CNCl à 5° [3].

COMPORTEMENT THERMIQUE. — En capillaire scellé, $NbCl_5$, CNCl fond vers 174-175° et $TaCl_5$, CNCl entre 187-189°. Les mesures thermogravimétriques sont faites en atmosphère d'azote en utilisant une vitesse de chauffe de 50°/h. Pour $NbCl_5$, CNCl on enregistre une perte de poids régulière qui commence vers 135-140° et qui devient de plus en plus rapide jusqu'à l'ébullition, vers 250°. On n'observe aucun palier correspondant à une décomposition nette du complexe dans ses constituants. La courbe tracée pour $TaCl_5$, CNCl présente la même allure que pour le composé de niobium sauf que la perte ne commence que vers 180°.

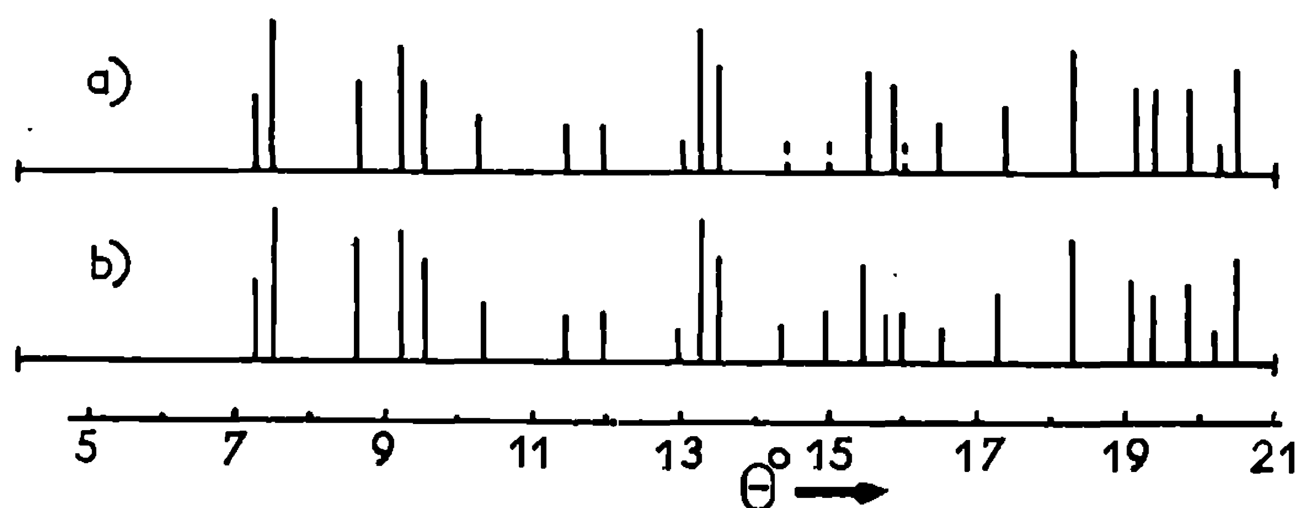


Fig. 1. — Diagrammes de poudre (Cu K_α). (*a*) $NbCl_5$, CNCl; (*b*) $TaCl_5$, CNCl.

Tous les deux complexes peuvent être sublimés sans décomposition importante à 70°, sous 0,005 mm de mercure. Ce fait est confirmé par comparaison des clichés de poudre avant et après la sublimation, bien que l'on constate après 1 h dans ces conditions la présence des traces de CNCl dans le piège froid de la pompe à vide.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET SPECTRES INFRAROUGES. — Les diagrammes de diffraction aux rayons X des deux composés d'addition montrent qu'ils sont isotypes entre eux et aussi avec le composé $TaCl_5$, CH_3CN [5]. Ce fait, ainsi que les résultats spectrophotométriques et les mesures de conductibilité constituent un argument en faveur d'une liaison de coordination entre le groupement nitrile de CNCl et l'atome du métal du pentachlorure.

Les spectres infrarouges des complexes dans le nujol permettent une comparaison de la fréquence d'absorption du groupement nitrile dans le composé d'addition avec celle de ν (C≡N) dans le nitrile de départ. On constate pour les complexes un décalage de la fréquence ν (C≡N) vers les grands nombres d'onde. Ce déplacement est considéré comme typique pour le nitrile coordiné [6].

Fréquences d'absorption infrarouge (en cm^{-1}).

Composé.	ν(C≡N) observé.	ν(C≡N) non perturbé (CNCl libre).	Δν(C≡N).
$NbCl_5$, CNCl	2 264 F	2 219 F (7)	+45
$TaCl_5$, CNCl	2 269 F	–	+50

F, forte.

Le décalage Δν (C≡N) observé pour nos complexes est du même ordre que celui signalé par E. Allenstein et A. Schmidt pour le composé $SbCl_5$, CNCl (4).

Solubilité et conductibilité. — Les deux composés sont bien solubles dans l'acétonitrile, le nitrométhane et le chlorure de thionyle. Ils se

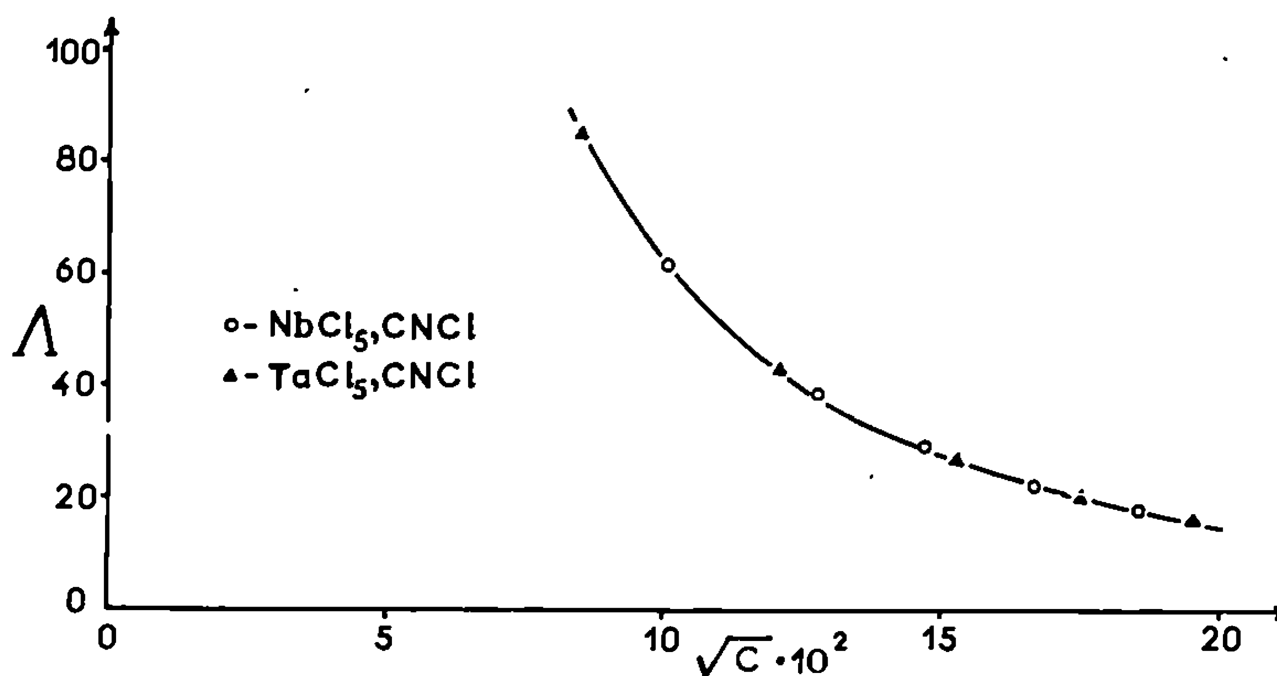


Fig. 2. — Courbe de conductibilité dans $SOCl_2$.

dissolvent avec décomposition dans le benzène. Dans l'eau, ils s'hydrolysent immédiatement sous dégagement de CNCl et précipitation des hémipentoxydes des métaux. Les mesures de conductibilité des solutions dans $SOCl_2$ purifié montrent que les composés se comportent comme électrolytes faibles dans ce solvant. De plus, les valeurs de la conductivité trouvées pour chaque composé se placent à peu près sur la même courbe, ce qui confirme de nouveau la grande ressemblance entre les deux corps. A titre indicatif, nous donnons la courbe de Λ ($cm^2.\Omega^{-1} mole^{-1}$) en fonction de la racine de la concentration en moles par litre (*fig.* 2).

En conclusion, nous constatons que l'action de CNCl liquide sur les pentachlorures de niobium et de tantale à 0° fournit les composés d'addition $NbCl_5$, CNCl et $TaCl_5$, CNCl. Les deux corps sont thermiquement stables et se ressemblent par leur comportement thermogravimétrique, leur structure cristalline, leur solubilité et leur conductibilité. En plus, leur analogie radiocristallographique avec $TaCl_5$, CH_3CN et les décalages de fréquence d'absorption infrarouge observés pour ν (C≡N) sont en accord

avec la structure non ionique représentée par la formule $ClCN \rightarrow MCl_5$. Le composé de niobium, par exemple, serait ainsi « pentachloro(chlorocyano)niobium (V) ».

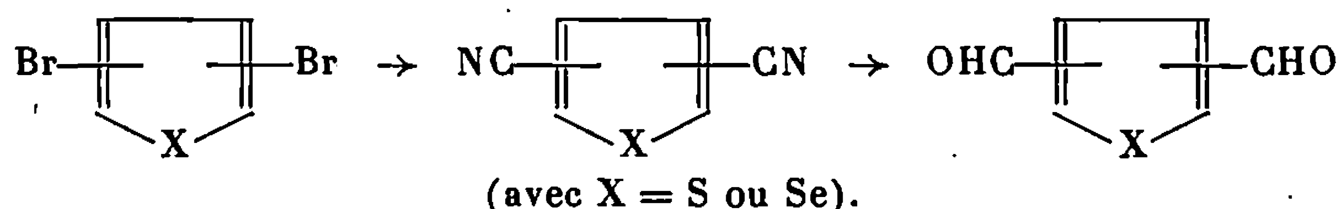
(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) F. WÖHLER, *Annalen*, 73, 1850, p. 35 et 219; C. A. MARTIUS, *Ibid.*, 109, 1859, p. 79.
(2) L. KLEIN, *Annalen*, 74, 1850, p. 87.
(3) A. A. WOOLF, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 252.
(4) E. ALLENSTEIN et A. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1286.
(5) K. FEENAN et G. W. A. FOWLES, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2842; D. L. KEPERT et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2871.
(6) R. A. WALTON, *Quart. Rev.*, 19, 1965, p. 126.
(7) W. O. FREITAG et E. R. NIXON, *J. Chem. Physics*, 24, 1956, p. 109.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale associé au C.N.R.S.,*
Institut de Chimie,
1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés dicyanés et diformylés du thiophène et du sélénophène.* Note (*) de MM. **Jean Morel**, **Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé tous les dérivés dicyanés du thiophène et du sélénophène par action du cyanure cuivreux sur les dibromothiophènes et dibromosélénophènes. La réduction de ces dérivés dicyanés par l'hydrure de diisobutylaluminium conduit aux diformylthiophènes et sélénophènes correspondants sauf dans le cas des dicyano-2.3 thiophène et sélénophène.



(avec X = S ou Se).

On connaissait six dérivés dibromés du thiophène et du sélénophène sur huit possibles lorsque nous avons entrepris ce travail : le dibromo-2.5 thiophène (1), le dibromo-2.5 sélénophène (2), le dibromo-2.3 tiophène (3), le dibromo-2.3 sélénophène (4), le dibromo-2.4 thiophène (3), le dibromo-3.4 thiophène (5).

Nous avons obtenu le dibromo-2.4 sélénophène par action, soit d'un équivalent de butyllithium, soit du couple Zn-CH_3COOH sur le tribromo-2.3.5 sélénophène préparé selon H. Suginome et S. Umezawa (2).

$É_1$ 66-68°C. Analyse; $C_4H_2Br_2Se$, calculé %, C 16,63; E 0,70; trouvé %, C 16,8; H 1,0.

Par ailleurs nous avons synthétisé le dibromo-3.4 sélénophène en faisant agir soit deux équivalents de butyllithium, soit le couple Zn-CH_3COOH sur le tétrabromosélénophène (2).

$É_{0,5}$ 68°C. Analyse : $C_4H_2Br_2Se$, calculé %, C 16,63; H 0,70; trouvé %, C 16,7; H 0,7.

Par action du cyanure cuivreux dans la quinoléine anhydre sur ces dérivés dibromés, nous obtenons les huit composés dicyanés possibles dont trois étaient connus : le dicyano-2.3 thiophène (6), le dicyano-2.4 thiopnène (7), le dicyano-2.5 thiophène (8); la description de ce dernier était imprécise.

Les analyses et les constantes physiques de ces dérivés dicyanés sont rassemblées dans les tableaux I et II.

L'hydrure de diisobutylaluminium réduit, à l'exception des dicyano-2.3 thiophène et sélénophène, les dérivés dicyanés en dialdéhydes. La réduction est réalisée sous courant d'azote, les produits étant en solution dans le benzène ou le toluène.

Les trois diformylthiophènes ainsi préparés étaient déjà décrits [(9), (10), (11)].

TABLEAU I.

Série du thiophène.

Position.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. Cal. %.	Analyse. Tr. %.	Spectre R. M. N. Dérivés bromés (10^{-6}).	Spectre R. M. N. Dérivés cyanés (10^{-6}).	Fréquences infrarouges —C≡N (cm^{-1}).
2.5...	205	46	C 53,72	53,6	δ_H = 6,73	δ_H = 7,61	2 230
			H 1,50	1,6			
			N 20,87	20,8			
3.4...	171	71	C 53,72	53,6	δ_H = 7,26	δ_H = 8,05	2 235
			H 1,50	1,3			2 240
			N 20,87	20,3			
2.4...	164	61	C 53,72	53,5	δ_{H_3} = 6,91	δ_{H_3} = 7,80	2 236
			H 1,50	1,7	δ_{H_5} = 7,09	δ_{H_5} = 8,16	
			N 20,87	20,8	J_{3-5} = 2 Hz	J_{3-5} = 1 Hz	
2.3...	150	63	C 53,72	53,4	δ_{H_4} = 6,80	δ_{H_4} = 7,40	2 225
			H 1,50	1,8	δ_{H_5} = 7,15	δ_{H_5} = 7,80	2 240
			N 20,87	20,6	J_{4-5} = 6 Hz	J_{4-5} = 5 Hz	

TABLEAU II.

Série du sélénophène.

Position.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. Cal %.	Analyse. Tr %.	Spectres R. M. N. Dérivés bromés (10^{-6}).	Spectres R. M. N. Dérivés cyanés (10^{-6}).	Fréquences infrarouges —C≡N (cm^{-1}).
2.5...	174	59	C 39,80	40,4	δ_H = 7,68	δ_H = 8,73	2 220
			H 1,12	1,4			
			N 15,48	15,3			
3.4...	185	45	C 39,80	39,9	δ_H = 6,95	δ_H = 7,85	2 240
			H 1,12	1,10			
			N 15,48	15,5			
2.4...	163	50	C 39,80	39,9	δ_{H_3} = 7,20	δ_{H_3} = 8,05	2 220
			H 1,12	1,2	δ_{H_5} = 7,76	δ_{H_5} = 8,96	2 240
			N 15,48	15,4	J_{3-5} = 2 Hz	J_{3-5} = 1 Hz	
2.3...	161	50	C 39,80	39,8	δ_{H_4} = 7,1	δ_{H_4} = 7,58	2 205
			H 1,12	1,3	δ_{H_5} = 7,88	δ_{H_5} = 8,46	2 220
			N 15,48	15,2	J_{4-5} = 6 Hz	J_{4-5} = 5 Hz	

Dans la série du sélénophène, seul le diformyl-2.5 sélénophène a fait à ce jour l'objet d'une publication ([12]). Nous décrivons les autres dialdéhydes obtenus par la voie précédente :

Diformyl-2.4 sélénophène (F 85°C) :

Analyse : $C_6H_4O_2Se$, calculé %, C 38,52 ; H 2,16 ; trouvé %, C 38,4 ; H 2,2.

Le spectre de R. M. N. présente des signaux à $8,46.10^{-6}$ (H en 3), $9,31.10^{-6}$ (H en 5) et $9,86.10^{-6}$ (CHO en 2), $9,90.10^{-6}$ (CHO en 4) avec les constantes de couplage :

$$J_{(CHO)_2-H_3} = 1\ \text{Hz} \quad \text{et} \quad J_{H_3-H_5} = 1\ \text{Hz}.$$

On trouve dans le spectre infrarouge deux bandes caractéristiques du carbonyle à 1665 et 1682 cm^{-1}.

Diformyl-3.4 sélénophène (F 87°C) :

Analyse : $C_6H_4O_2Se$, calculé %, C 38,52; H 2,16; trouvé %, C 38,5; H 2,0.

Le spectre R. M. N. présente deux singulets à $9,01.10^{-6}$ (H du cycle) et $10,26.10^{-6}$ (H aldéhydique).

On constate en examinant le spectre infrarouge que la bande du carbonyle se dédouble à 1671 et 1678 cm^{-1} comme dans le cas du diformyl-2.5 sélénophène ([12]).

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) V. Meyer, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 1465.
([2]) H. Suginome et S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 11, 1936, p. 157.
([3]) W. Steinkopf, H. Jacob et H. Penz, *Ann.*, 512, 1934, p. 136.
([4]) Yu. K. Yur'ev, N. K. Sadovaya et E. A. Grekova, *Zhur. Obschei. Khim.*, 34, n° 3, 1964, p. 847.
([5]) W. Steinkopf et N. Eger, *Ann.*, 533, 1938, p. 270.
([6]) R. P. Linstead, E. G. Woble et J. M. Wright, *J. Chem. Soc.*, 21, 1937, p. 911.
([7]) Dupont of Canada Ldt., *Can.*, 1963, n° 672, 716.
([8]) H. Jaekel, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 190.
([9]) M. Vaysse et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1964, p. 469.
([10]) Y. L. Goldfarb, Y. B. Volkenshtein, *Zhur. Obschei. Khim.*, 34, 1964, p. 969.
([11]) S. Trofimenko, *J. Org. Chem.*, 29, n° 10, 1964, p. 3046.
([12]) C. Paulmier et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 4021.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Estérification du groupement* =NOH *à l'aide du dicyclohexylcarbodiimide.* Note (*) de Mmes **Renée Rigny** et **Suzanne Samne**, présentée par M. Henri Normant.

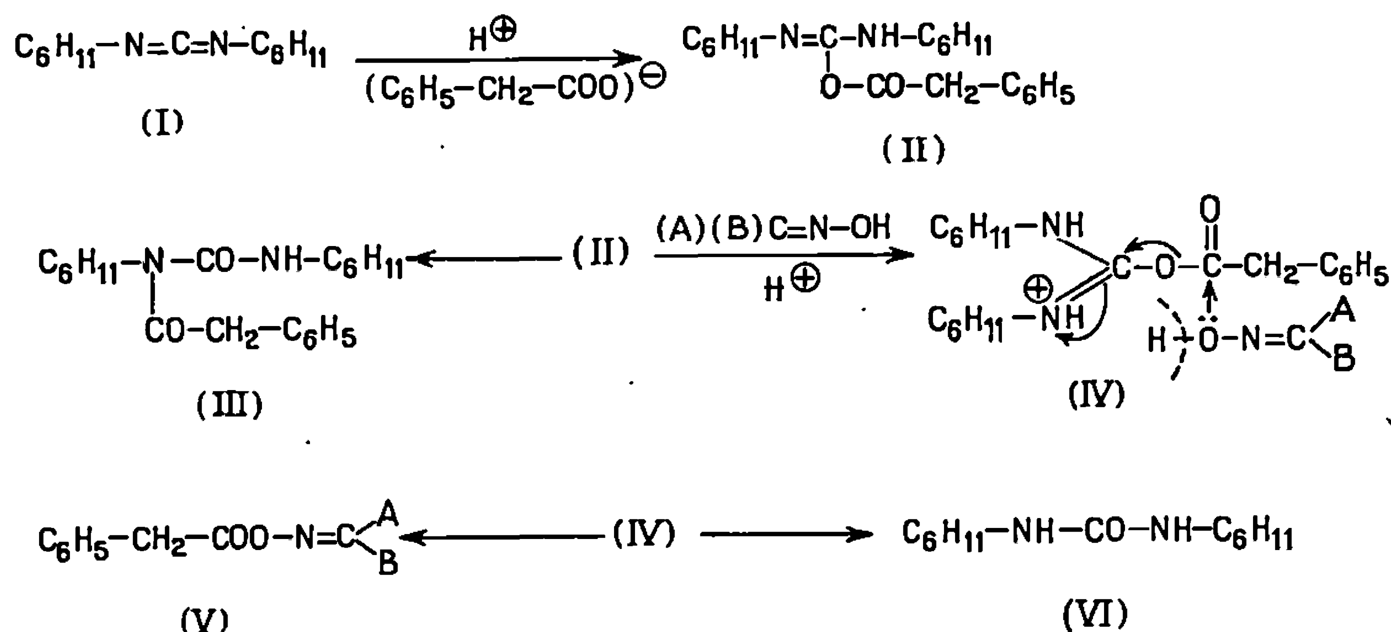
Les propriétés déshydratantes du dicyclohexylcarbodiimide ont permis d'estérifier par l'acide phénylacétique, des oximes, des α-oximinocétones et des α-oximinoalcools possédant au moins un noyau aromatique.

Le dicyclohexylcarbodiimide a été utilisé, avec de bons résultats, dans des réactions d'estérification d'alcools ([1]).

Nous avons étudié le comportement de ce réactif vis-à-vis du groupement =NOH, à caractère nucléophile faible, de certaines oximes, α-oximinocétones et α-oximinoalcools, en présence d'acide phénylacétique.

Le mécanisme probable est un de ceux précédemment envisagés pour les alcools ([2]).

Le dicyclohexylcarbodiimide (I) est attaqué par l'acide pour donner un composé d'addition intermédiaire (II). Celui-ci s'isomérise en acylurée (III) (réaction parasite) et simultanément subit une attaque nucléophile (IV) de la part du composé $\genfrac{}{}{0pt}{}{A}{B}\!\!>\!C{=}NOH$, qui donne l'ester (V) accompagné d'une urée disubstituée (VI).



Des quantités équimoléculaires du composé à estérifier, d'acide phénylacétique et de D. C. H. C. D. ont été utilisées et les réactions effectuées à une température inférieure à 5° dans le tétrahydrofuranne anhydre.

Les esters obtenus sont des solides blancs, bien cristallisés, recristallisables dans l'éthanol.

Oximes.	Esters.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse (%) théorie.	Analyse (%) trouvé.	Spectre infrarouge —O—CO— (cm⁻¹).
$C_6H_5-C(=NOH)-C_6H_5$	$C_6H_5-C(=NO-CO-CH_2-C_6H_5)-C_6H_5$ (A)	112	30	C 80 H 5,39 N 4,44	79,84 5,80 4,28	1765
$C_6H_5-CH_2-C(=NOH)-CH_3$	$C_6H_5-CH_2-C(=NO-CO-CH_2-C_6H_5)-CH_3$ (B)	69	90	C 76,48 H 6,36 N 5,24	76,18 6,55 5,18	1750
$C_6H_5-C(=NOH)-CH_2-CH_3$	$C_6H_5-C(=NO-CO-CH_2-C_6H_5)-CH_2-CH_3$ (C)	53	30	C 76,40 H 6,36 N 5,24	76,84 6,59 5,29	1765
α-oximinocétones $C_6H_5-CO-C(=NOH)-CH_3$	$C_6H_5-CO-C(=NO-COCH_2C_6H_5)-CH_3$ (D)	56	90	C 72,59 H 5,33 N 4,98	72,61 5,16 5,45	1770
$C_6H_5-C(=NOH)-CO-CH_3$	$C_6H_5-C(=NO-CO-CH_2-C_6H_5)-CO-CH_3$ (E)	58	90	C 72,59 H 5,33 N 4,98	72,34 5,32 5,02	1770
α-oximinoalcools $C_6H_5-C(=NOH)-CHOH-CH_3$	$C_6H_5-C(=NOH)-CH(O-CO-CH_2-C_6H_5)-CH_3$ (F)	105	80	C 72,08 H 6,00 N 4,94	72,42 6,25 4,71	1740
$C_6H_5-CHOH-C(=NOH)-CH_3$	$C_6H_5-CHOH-C(=NO-CO-CH_2-C_6H_5)-CH_3$ (G)	97	90	C 72,08 H 6,00 N 4,94	72,04 6,40 4,64	1760

R. M. N. de (F) (dans $CDCl_3$) (δ/T. M. S.) sur « Varian A 60 ». Signal du proton de NOH : $9,2.10^{-6}$.

R. M. N. de (G) (dans $CDCl_3$) (δ/T. M. S.) sur « Varian A 60 ». Signal du proton alcoolique : $3,4.10^{-6}$. Le couplage entre les deux protons de CHOH se manifeste par un élargissement des raies qui disparaît par addition de CF_3—COOH.

Nous avons constaté que l'ester phénylacétique des oximes simples et des α-oximinocétones ne s'obtient que si leur molécule possède au moins un noyau aromatique; nous n'avons pas pu, en effet, estérifier dans les mêmes conditions leurs homologues aliphatiques.

Compte tenu des résultats obtenus, nous avons voulu estérifier, à la fois le groupement =NOH et le groupement —OH du phényl-hydroxy-imino-2-propanol (F) et du 2-hydroxyimino-phénylpropanol (G) préparés par l'un de nous ([2]). Selon les résultats de l'analyse, il s'est révélé que seulement l'un des deux groupements hydroxyle s'estérifiait.

De plus, l'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire, effectués dans $CDCl_3$, en présence d'acide trifluoracétique, révèle que c'est, soit la fonction alcool (F), soit la fonction oxime (G) qui est estérifiée.

Nous nous proposons de poursuivre ultérieurement l'étude de ces réactions qui nous ont permis d'obtenir divers esters phénylacétiques d'oximes, d'α-oximinocétones et de deux α-oximinoalcools, qui n'ont pas encore été isolés jusqu'ici à notre connaissance.

(*) Séance du 11 mars 1968.

([1]) A. Buzas, C. Egnel et P. Fréon, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 945.
([2]) S. Samné et P. Fréon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1643.

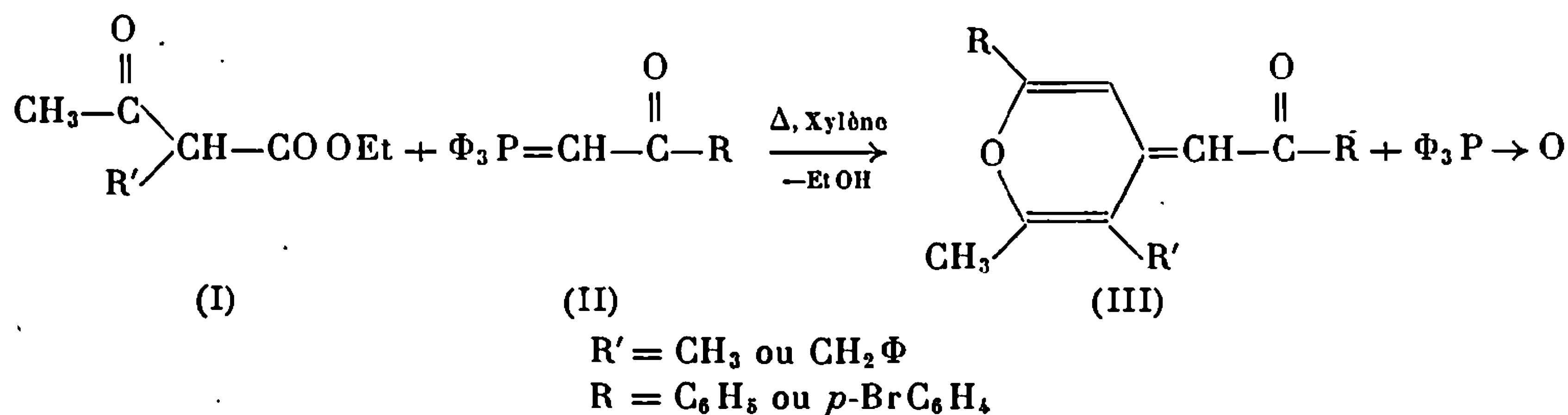
(*Laboratoire des Travaux pratiques de Chimie organique,*
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'une nouvelle série d'aroylméthylène-4 pyrannes par décomposition thermique des alcoylacétylacétates d'éthyle en présence d'aroylméthylènetriphénylphosphoranes.* Note (*) de M. **Michel Simalty**, Mme **Helena Strzelecka** et M. **Michel Dupré**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition thermique des alcoylacétylacétates d'éthyle en présence d'aroylméthylènetriphénylphosphoranes conduit aux méthyl-2, alcoyl-3, phénacylidène-4 aryl-6 pyrannes, anhydrobases des sels de pyrylium qui en dérivent. Les pyridines correspondantes sont décrites. La formation des pyrylocyanines précisent la structure des produits obtenus. L'explication du déroulement de la réaction est proposé.

Le présent travail fait partie de l'étude systématique que nous avons entreprise de l'action des acyl et aroylméthylènetriphénylphosphoranes sur les esters β-cétoniques.

Dans une Note précédente (1), nous avions montré que le diacétylacétate d'éthyle opposé aux acyl et aroylméthylènetriphénylphosphoranes conduisait avec des rendements intéressants aux méthyl-2 acétyl-3 pyrones-4 substituées en position 6 par le radical provenant du phosphorane. De plus, à côté des pyrones, nous avons pu mettre en évidence de faibles quantités d'un produit jaune dont la formule brute correspondrait à un aroylméthylènepyranne. En opposant aux méthyl et benzylacétylacétate d'éthyle (I) les aroylméthylènetriphénylphosphoranes (II), nous avons constaté que le déroulement de cette réaction est tout à fait différent de celui exposé dans la Note précédente, tant dans la nature des produits pyranniques obtenus (absence totale de γ-pyrone), que dans leur quantité. En effet, nous obtenons avec des rendements de l'ordre de 20 à 30 % des phénacylidène-4 pyrannes du type (III). Les rendements exprimés sont calculés par rapport à l'ester et il nous est possible de récupérer la majeure partie du phosphorane n'ayant pas réagi. Nous considérons que la réaction dans le xylène est terminée lorsqu'il n'y a plus d'abaissement de sa température d'ébullition provoquée par la présence d'alcool formé.

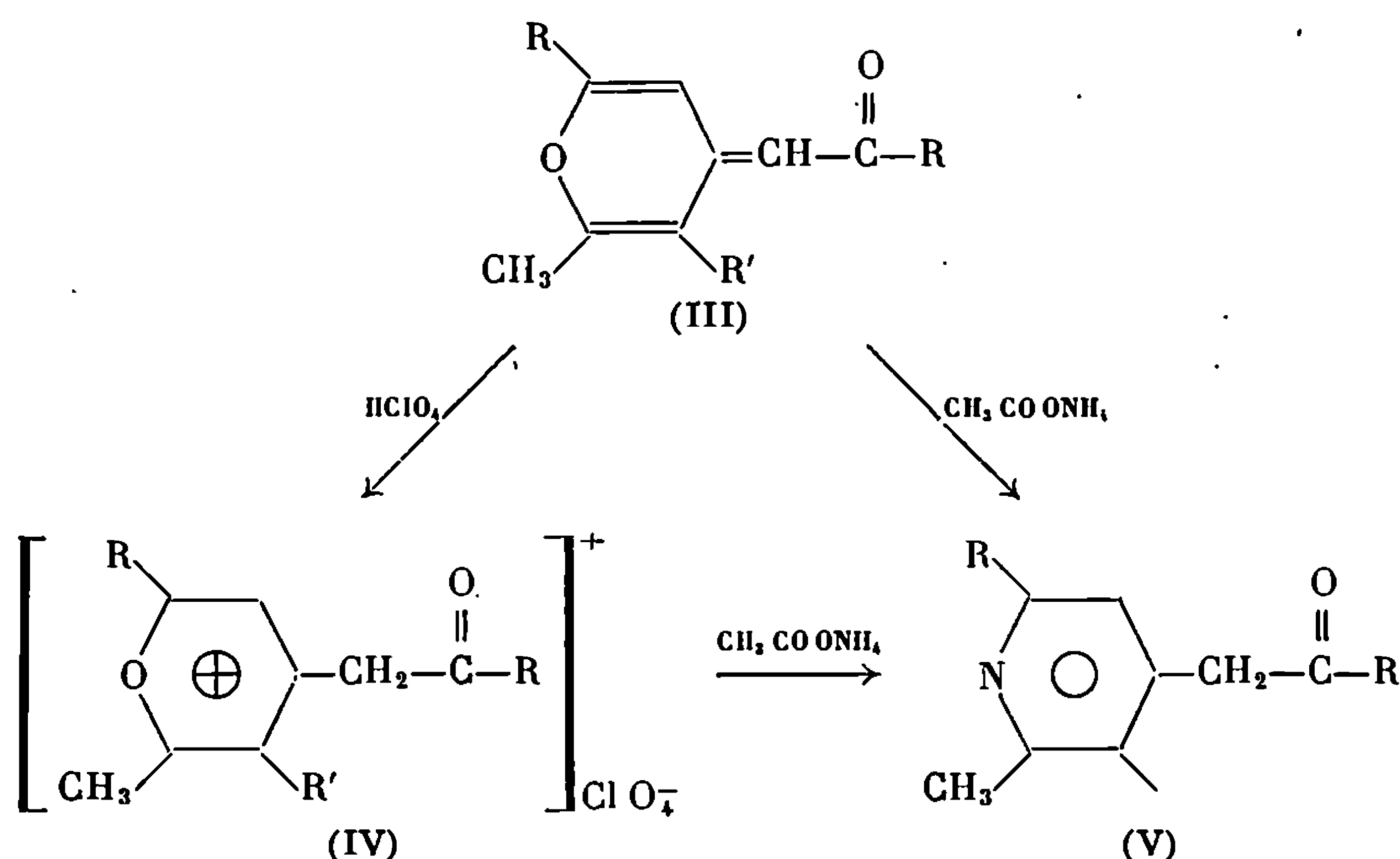


$R' = CH_3$ ou $CH_2\Phi$
$R = C_6H_5$ ou p-BrC_6H_4

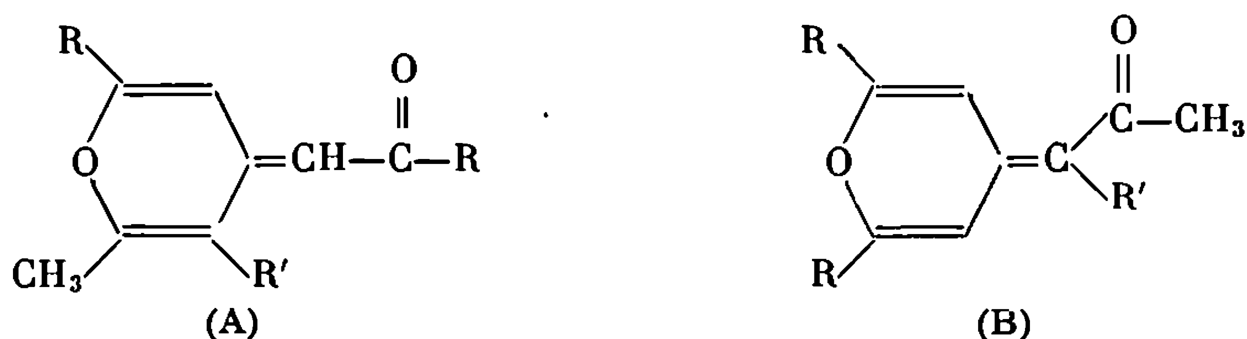
La décomposition thermiques des esters du type (I), en présence des phosphoranes (II), se fait plus lentement que dans les réactions étudiées

antérieurement qui conduisaient aux γ-pyrones. Les produits obtenus sont fortement colorés en jaune, certains sont fluorescents. Leur caractère basique a été mis en évidence par la formation de perchlorates. Ces derniers sont des perchlorates de pyrylium (IV), résultant de l'addition des protons sur les anhydrobases (III). L'action de l'acétate d'ammonium sur les produits (III) ou les produits (IV) conduit aux pyridines correspondantes (V).

L'acétylméthylènetriphénylphosphorane ne réagit pas avec les deux esters (I) dans les conditions expérimentales habituelles; ajouté en faible quantité (environ 5 %), dans le milieu réactionnel, aux aroylméthylène-triphénylphosphoranes, il abaisse fortement le rendement de la réaction.

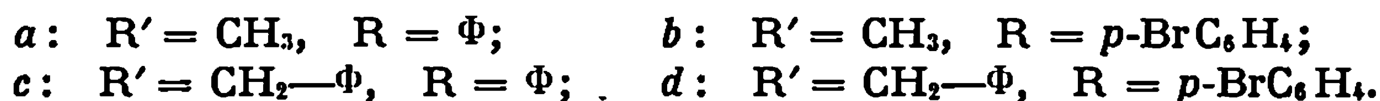


Quant à la structure des produits (III), la théorie prévoit la formation de deux types d'isomères de positions (A et B).



Le fait que le perchlorate (IV *a*) réagisse avec la diphénylpyrone pour donner un perchlorate d'une monométhine bleue ($C_{38}H_{29}ClO_6$, F 260°, λ_{max} 263, 385, 601-602 nm dans l'acétonitrile) exclut la possibilité de la structure B, bien que nous ne puissions préciser pour le moment si cette condensation s'effectue sur le méthyl en position 1 ou le méthylène en position 4. Nous avons également obtenu le perchlorate d'une triméthine verte ($C_{43}H_{35}ClO_8$, F 270°, λ_{max} 261, 386, 721 nm dans l'acétonitrile) par condensation du cation (IV *a*) avec l'orthoformiate d'éthyle : ce qui confirme la structure des composés (III), pour laquelle il reste à déterminer la géométrie de la double liaison juxtanucléaire.

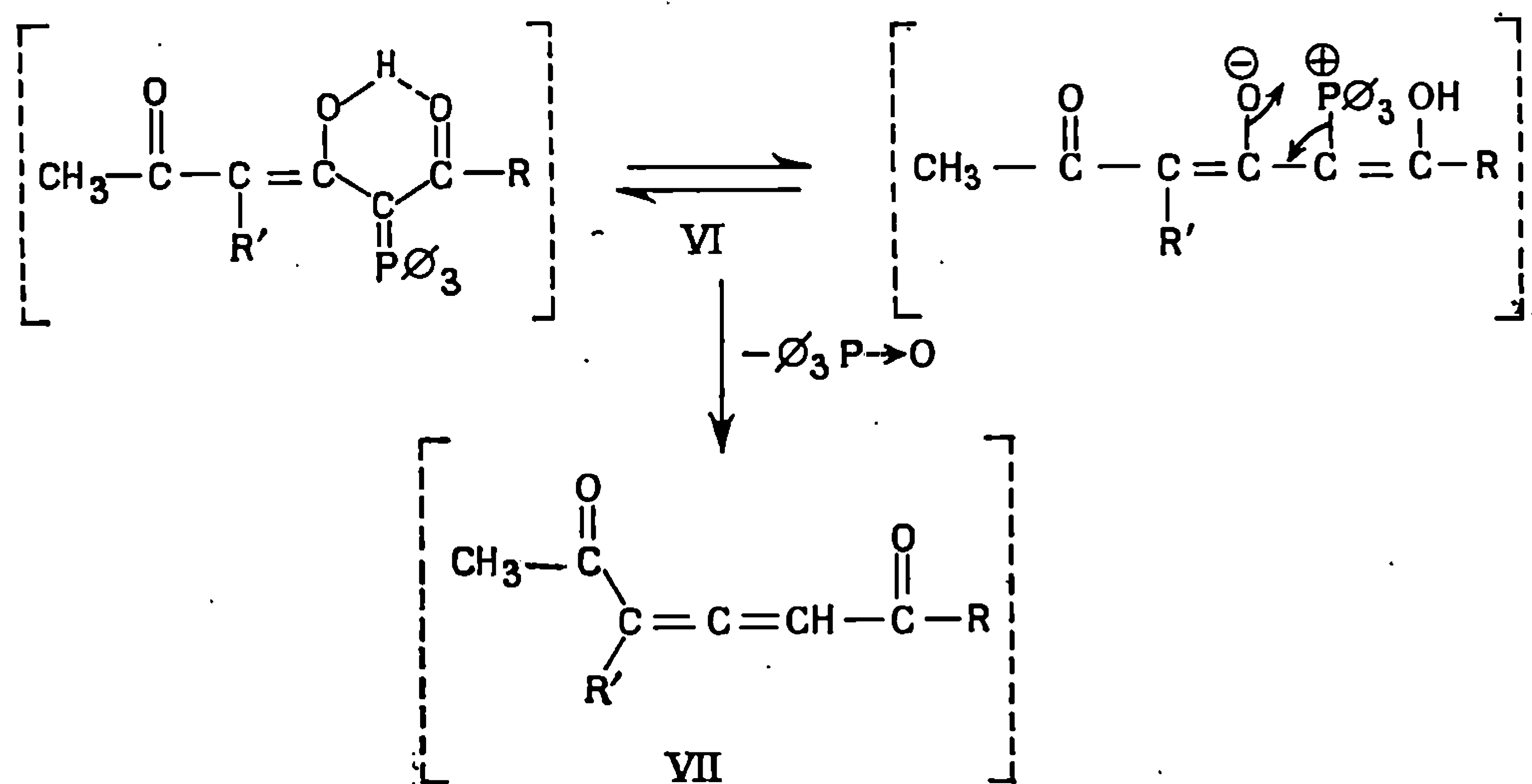
Les pyrannes (III) et leurs dérivés ont les caractéristiques suivantes.



a: R' = CH_3, R = Φ; *b*: R' = CH_3, R = *p*-BrC_6H_4;
c: R' = CH_2—Φ, R = Φ; *d*: R' = CH_2—Φ, R = *p*-BrC_6H_4.

Composés.		Formule brute.	Rdt (%).	F (°C).	Solvant crist.	λmax (nm), acétonitrile.		
(III)	*a*...	$C_{21}H_{18}O_2$	32	155	MeOH	245	288	382
	b...	$C_{21}H_{16}O_2Br_2$	28,5	216	EtOH + C_6H_6	255	296	382
	c...	$C_{27}H_{22}O_2$	32	134	EtOH 95	245	300	386
	d...	$C_{27}H_{20}O_2Br_2$	20	221	AcOH	255	303	386
(IV)	*a*...	$C_{21}H_{19}O_6Cl$	–	204	AcOH	236	277	393
	b...	$C_{21}H_{17}O_6Br_2Cl$	–	déc. 235	AcOH + CH_3NO_2	254	289 / 291	402 / 404
	c...	$C_{27}H_{23}O_6Cl$	–	198	EtOH + CH_3NO_2	240	277	390
	d...	$C_{27}H_{21}O_6Br_2Cl$	–	déc. 245	AcOH + CH_3NO_2	258 / 259	317 / 318	403
(V)	*a*...	$C_{21}H_{19}ON$	–	164	Cyclohexane + C_6H_6	–	–	–
	b...	$C_{21}H_{17}ONBr_2$	–	161	EtOH	–	–	–
	c...	$C_{27}H_{23}ON$	–	162	EtOH + C_6H_6	–	–	–
	d...	$C_{27}H_{21}ONBr_2$	–	152	EtOH	–	–	–

Pour la formation des acyl et aroylméthylènepyrannes à partir des esters β-cétoniques, nous avons proposé une hypothèse selon laquelle une des étapes serait la formation de la dicétone allénique (VII) [2]. Cette hypothèse nous paraît tout à fait satisfaisante pour expliquer le



déroulement des réactions décrites ci-dessus. Il est à noter que l'absence de γ-pyrone dans le mélange réactionnel écarte la possibilité d'élimination d'oxyde de triphénylphosphine dans le sens de la formation d'une cétone γ-δ-acétylénique comme c'était le cas pour le diacétylacétate d'éthyle [1].

L'hétérocyclisation spontanée des cétones acétyléniques de ce type a d'ailleurs été mis en évidence récemment ([3]).

Nous poursuivons l'étude systématique de la décomposition thermique des esters β-cétoniques substitués opposés aux phosphoranes pour mettre en lumière tous les aspects de ces réactions complexes et si fécondes aussi bien dans le domaine théorique que dans le domaine de la synthèse de dérivés pyranniques et des composés qui en résultent : séries entièrement nouvelles.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) M. Simalty, H. Strzelecka et M. Dupré, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1284.

([2]) (*a*) H. Strzelecka et M. Simalty-Siemiatycki, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3989; (*b*) H. Strzelecka, *Ann. Chim.*, [14], 1, 1966, p. 201.

([3]) M. Simalty et H. Chahine, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1098.

(*Groupe de Recherches du C.N.R.S.*,
et *Laboratoire de Chimie organique I*,
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

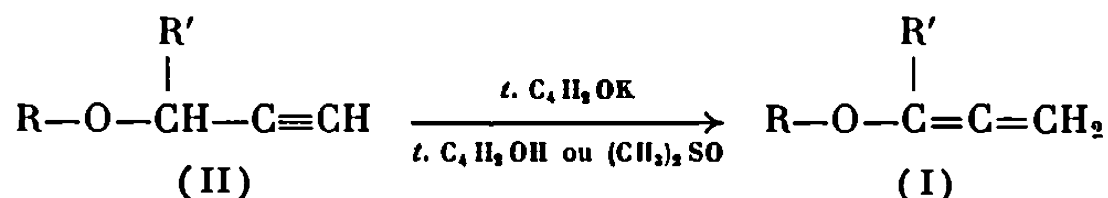
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition de diazoalcanes sur les alcoxyallènes.* Note (*) de Mme **Pierrette Battioni** et M. **Yen Vo-Quang**, transmise par M. Henri Normant.

L'addition des diazoalcanes sur les alcoxyallènes s'effectue toujours sur la double liaison terminale. Le sens de l'addition varie avec l'encombrement des réactifs utilisés.

L'addition de diazoalcanes sur les allènes, génératrice d'alkylidène-pyrazolines, a été peu étudiée. Elle a été effectuée sur l'allène lui-même [(1), (2), (3)]. Avec les alléniques porteurs de groupe attracteur d'électrons, elle s'effectue toujours sur la double liaison portant ce groupe [(4), (5), (6)]. Dans ce cas, suivant l'encombrement des réactifs, on peut observer soit l'un soit l'autre des deux sens possibles pour la cycloaddition. Un seul exemple d'allénique porteur d'un groupe donneur (ester d'énol) a été signalé; l'addition se fait alors sur la double liaison en β de ce groupe (7).

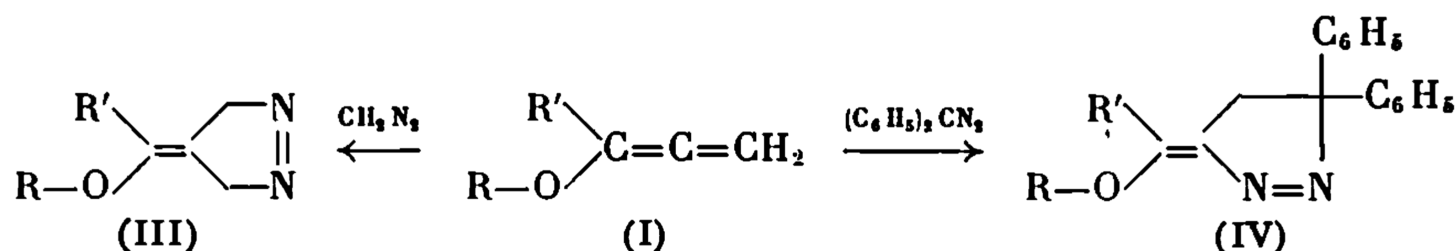
Nos premiers résultats concernent la cycloaddition du diazométhane et du diphényldiazométhane sur divers alcoxyallènes (I).

Les alcoxyallènes (I) ont été préparés par isomérisation prototropique des éthers propargyliques correspondants (II) (8) :



L'isomérisation permet en général d'isoler les alléniques purs (I, $R = CH_3$, $R' = H$; $R = C_6H_5$, $R' = H$; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$). A partir du méthoxy-3 butyne (II, $R = R' = CH_3$), on observe la formation parallèle du méthoxy-2 butadiène-1.3 qui devient le seul produit de réaction en forçant légèrement les conditions.

Le mélange réactionnel, composé de 0,01 mole d'alcoxyallène (I) et de son équivalent en diazoalcane dans l'éther ou l'éther de pétrole, est abandonné à l'abri de la lumière jusqu'à fin de réaction.



Alléniques (I).		Produit formé avec CH$_2$N$_2$: pyrazoline (III).			(C$_6$H$_5$)$_2$CN$_2$: pyrazoline (IV).		
R.	R'.	*t.*	Ctes (°C).	Rdt (%).	*t.*	F (°C).	Rdt (%).
CH_3	H	14 j	É$_{12}$ 84	61	21 j	120	73
C_6H_5	H	7 h	F 91	69	26 j	124	75
C_6H_5	CH_3	41 h	É$_1$ 133	60	15 j	152	43

			Pyrazolines.						
			H ou CH_3 vinyliques.			CH_2 pyrazoliniques.			
Type.	R.	R'.	δ (10^{-6}).	J (Hz).	Signal.	δ (10^{-6}).	J (Hz).	Signal.	λ_{max}^{alcool} (mμ) (ε).
(III).	CH_3	H	6,10	2,3	Quintuplet	4,90	2,3	Doublet	–
	C_6H_5	H	6,50	2,3	»	5,00	2,6	»	–
						5,06	2,2	»	–
	C_6H_5	CH_3	1,78	1,9	»	4,86	1,9	Quadruplet	–
						4,94	1,9	»	–
(IV).	CH_3	H	7,41	2,5	Triplet	2,91	2,5	Doublet	290 (12 700) (*)
	C_6H_5	H	8,19	2,5	»	3,21	2,5	»	293 (17 250)
	C_6H_5	CH_3	2,47	2,0	»	3,00	2,0	Quadruplet	295 (12 300)

(*) Chloroforme.

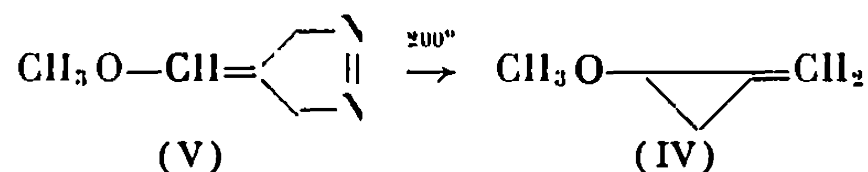
On observe toujours une addition sur la double liaison terminale. Ce fait est établi par l'existence dans le spectre de R.M.N. ([10]) d'un seul proton vinylique ou d'un méthyle porté par une double liaison.

Avec le diazométhane on obtient les pyrazolines (III). Les méthylènes du cycle se présentent en R.M.N. sous forme de signaux distincts (doublets ou quadruplets respectivement pour R' = H et CH_3). L'absence de bande de conjugaison en ultraviolet confirme cette structure.

A partir du diphényldiazométhane, on constate un renversement du sens de l'addition avec formation des pyrazolines (IV), inversion due probablement à l'encombrement des deux phényles [([5]), ([8])]. Leur structure est identifiée d'une part par le déplacement chimique des CH_2 du cycle d'autre part par l'existence d'une bande de conjugaison en ultraviolet.

Chacune des pyrazolines (III) et (IV) se révèle être un produit chromatographiquement unique; l'isomérie géométrique autour de la double liaison extracyclique n'a pas encore été déterminée.

La thermolyse de la méthoxyméthylènepyrazoline (V) fournit uniquement le méthoxy-1 méthylène-2 cyclopropane (VI) (É 53°; Rdt 72 %) :



La structure a été établie au moyen de la R.M.N. : $=CH_2$, 2 multiplets centrés à $\delta = 5{,}63$ et $5{,}42 \cdot 10^{-6}$; H—cyclopropane, 1 triplet à $\delta = 3{,}58 \cdot 10^{-6}$ (J = 4,5-5 Hz); H, H (cyclopropane), 1 multiplet à $\delta = 1{,}21 \cdot 10^{-6}$; CH_3O, 1 singulet à $3{,}29 \cdot 10^{-6}$.

(*) Séance du 17 avril 1968.

([1]) I. A. D'YAKONOV, *J. Gen. Chim. U. S. S. R.*, 15, 1945, p. 473; *Chem. Abstr.*, 40, 1946, p. 4718.

([2]) P. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2587.
([3]) R. J. Crawford et D. M. Cameron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2589.
([4]) S. Corsano, L. Capito et M. Bonamico, *Ann. Chim. Italie*, 48, 1958, p. 140.
([5]) S. D. Andrews et A. C. Day, *Chem. Comm.*, 1967, p. 902.
([6]) W. Ried et H. Mengler, *Ann.*, 678, 1964, p. 105.
([7]) A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 464.
([8]) G. Pourcelot et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3021.
([9]) W. E. Parham, C. Serres et P. R. O'Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 588; W. E. Parham, H. G. Braxton et P. R. O'Connor, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1805; *The Chemistry of Alkenes*, Interscience Publishers, London, 1964, p. 829.
([10]) Spectres enregistrés sur « Varian A 60 » à 60 MHz dans du CCl_4 avec référence interne $(CH_3)_4Si$.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

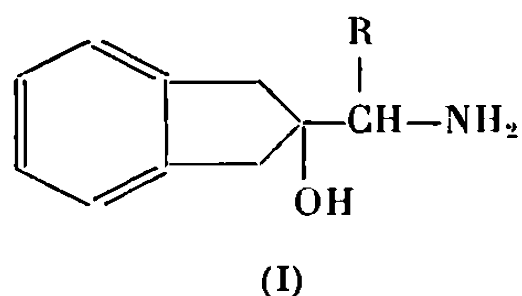
CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétrahydronaphtalénones-2 substituées en* 3. Note (*)
de Mme **Éliane Torreilles**, M. **Louis Giral**, Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Jacques Rouzaud**, transmise par M. Max Mousseron.

Un certain nombre de tétrahydronaphtaléones-2 substituées en 3 ont été obtenues dans la transposition acido-catalysée d'hydroxy-2 indanyl-2 carbinols.

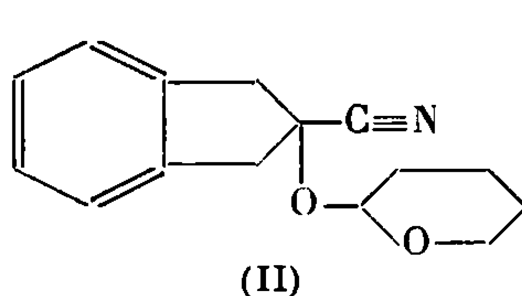
Le seul représentant de cette série de composés décrit dans la littérature est la méthyl-3 tétrahydronaphtalénone-2 (1) N. M. Pazhiyalgouskaya et coll. l'ont préparée à partir de l'acide tétrahydronaphtalénone-2 carboxylique-3 lui-même isolé par réduction électrolytique indirecte de l'acide naphtol-2 carboxylique-3.

Pour notre part, nous avons pensé que la désamination nitreuse d'aminoalcools (I) pouvait constituer une bonne voie d'accès aux cétones désirées puisqu'elle avait permis la synthèse de la tétrahydronaphtalénone-2 à partir de l'aminométhyl-2 indanol-2 (2).

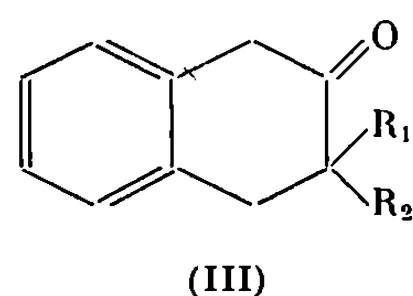
Les aminoalcools (I) pouvaient être obtenus par réduction au moyen d'hydrure d'aluminium lithium de l'imide intermédiairement formée dans l'action d'organomagnésiens sur le cyano-2 (tétrahydropyrannoxy-2')-2 indane (II). Rappelons que ce composé constituait la première étape de la synthèse d'hydroxy-2 indanyl-2 alcoyl ou phényleétones (3) dont nous avons déjà indiqué la préparation.



(I)



(II)



(III)

Dans aucun cas [$R = CH_3$, C_2H_5, $HC(CH_3)_2$, C_6H_5] nous n'avons pu isoler l'imine intermédiaire. Son hydrolyse en produit carbonylé s'effectue instantanément quel que soit le réactif utilisé pour décomposer l'organomagnésien et conduit aux tétrahydropyrannoxycétones correspondantes (3).

Devant cet échec, nous avons cherché à obtenir les tétrahydronaphtalénones-2 diversement substituées en 3 (III) en utilisant un autre type de transposition 1-2, celle des hydroxy-2 indanyl-2 carbinols substitués (IV) précédemment décrits (3).

Nous avons étudié le comportement de ces diols en présence d'agents de transposition, tels que l'acide sulfurique, l'acide perchlorique (concentré ou dans le dioxanne), le chlorure d'aluminium anhydre, le chlorure stannique (anhydre, sans solvant). Seuls l'acide sulfurique concentré et le chlorure stannique conduisent aux produits carbonylés de transposition avec de bons rendements.

Les réactions en milieu sulfurique concentré ont été effectuées en laissant en contact à 0° durant 30 mn, 1 mole de glycol dans 30 moles d'acide. Avec le chlorure stannique anhydre, on emploie 1,25 mole de réactif pour 1 mole de glycol, la température et le temps de contact correspondants aux meilleures conditions réactionnelles sont indiqués dans le tableau ci-dessous qui rassemble l'ensemble des résultats que nous avons observés.

N°	(IV) R_1, R_2, OH OH	Conditions opératoires acide.	T (°C).	T (mn).	Rdt (%).	(III) F (°C).	2.4-DNP (°C).	$\nu_{C=O}$ (CCl_4).
1...	$R_1 = R_2 = H$	Cl_4Sn	40	15	85	–	–	1721
2...	$R_1 = H$, $R_2 = CH_3$	Cl_4Sn	56	20	60-70	–	198 (*)	1712
3...	$R_1 = R_2 = CH_3$	Cl_4Sn	36	20	75	–	196	1712
4...	$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$	Cl_4Sn	36	20	75-80	–	195	1710
			+23	30	90			
5...	$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$	–	0	30	86-88	–	199	1716
			—23	30	86			
6...	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	SO_4H_2	0	30	90-92	125-126	220	1715
7...	$R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$	SO_4H_2	0	30	90	66-67	176	1718
8...	$R_1 = R_2 = C_2H_5$	Cl_4Sn	36	20	87	–	220	1709

(*) Litt. 197-198°.

Dans tous les cas, le produit principal est un dérivé carbonylé que nous avons isolé du mélange réactionnel, soit par chromatographie sur colonne d'alumine ou de silicagel H, soit par chromatographie sur couche mince de Kieselgel GF 254. Les rendements indiqués dans le tableau concernent les pourcentages de cétone effectivement obtenus par rapport au glycol mis en œuvre. Nous avons isolé, mais non identifié pour l'instant, les produits secondaires de la réaction. A côté de substances peu polaires, vraisemblablement des carbures, ils comportent une très faible proportion de composés carbonylés plus polaires que les dérivés (III).

Tous les produits carbonylés décrits dans le tableau précédent sont des tétrahydronaphtalénones (III). Cette détermination de structure a été facilitée par le fait que l'hydroxy-2 indanyl-2 méthanol conduit à la tétrahydronaphtalénone-2 identique à un échantillon authentique que nous possédions. En outre, les caractéristiques indiquées pour la méthyl-3 tétrahydronaphtalénone-2 sont en accord avec celles trouvées pour le produit carbonylé issu de la transposition du glycol 2. De plus, l'étude infrarouge effectuée par Shner [5] sur cette dernière cétone a montré que l'introduction d'un méthyle en 1 ou en 3 sur la tétrahydronaphtalénone-2 diminue notablement l'intensité de la bande d'absorption située à 1410 cm^{-1} et exalte par contre celle située à 1460 cm^{-1}. Nous avons observé ce fait pour les cétones isolées lors de la transposition des glycols 3, 4 et 5.

Enfin, les spectres R. M. N. de tous les dérivés (III) sont conformes à la structure proposée. Les protons en position 1 donnent un signal unique

situé à $3{,}7.10^{-6}$ pour les cétones possédant un ou deux groupements phényles en 3 et à $3{,}5.10^{-6}$ pour les autres. Les protons en position 4 donnent un système AB, pour les cétones disubstitués en 3, un système ABX pour les composés monosubstituées en 3. Le spectre R. M. N. de la diphényl-3.3 tétrahydronaphtalénone-2 présente à $3{,}76.10^{-6}$ un pic unique dont l'intensité correspond aux quatre protons méthyléniques en position 1 et 4.

Précisons enfin que les tétrahydronaphtalénones-2 ainsi isolées sont nettement différentes des indanyl-2 cétones extranucléaires isomères que nous avons préparées par ailleurs.

En conclusion, nous pouvons dire que la transposition pinacolique des hydroxy-2 indanyl-2 carbinols permet d'obtenir avec de bons rendements des tétrahydronaphtalénones-2 mono ou disubstituées en 3. L'étude conformationnelle de ces composés est actuellement en cours.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) N. M. Przhiyalgovskaya, V. F. Shner et V. N. Belov, *Zh. Obsch. Khim.*, 31, 1961, p. 1678.
(2) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 164.
(3) L. Giral, E. Torreilles, G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 326.
(4) I. Elphimoff-Felkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 784.
(5) V. F. Shner, *Zh. Obsch. Khim.*, 35, 1965, p. 977.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 82, *Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les vinyl-2, diméthyl-4.5, thiazolines* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Jean Roggero** et **Marc Pierre-Pierre**, transmise par M. Max Mousseron.

Les vinyl-2, diméthyl-4.5, thiazolines *cis* et *trans* ont été préparées par action des épithio-2.3 butanes sur l'acrylonitrile. Ces bases réagissent sur le malonate d'éthyle sodé.

Les spectres infrarouge, ultraviolet et de R. M. N. ont été enregistrés et sont analysés.

Bien que la synthèse d'une vinyl-2 thiazoline ait été réalisée par Meyers et Ritter [(1), (2)], il ne semble pas que la méthode utilisée soit généralisable et seuls les composés dialcoylés en position 4 paraissent être accessibles par cette voie.

Nous avons pensé que la synthèse des thiazolines à partir d'épisulfures, mise au point par Lowell et Helmkamp [(3), (4)], pourrait par contre être appliquée au cas des vinyl-2 thiazolines. Cette méthode ayant de plus l'avantage d'être stéréospécifique, nous avons entrepris la synthèse des *cis* et *trans* vinyl-2 diméthyl-4.5 thiazolines.

Épisulfures. — Un mélange *cis-trans* d'épithio-2.3 butanes préparé en traitant l'époxyde correspondant, soit par le thiocyanate de potassium selon la méthode de Price et Kirk (5), soit par la thiourée selon Bordwell et Andersen (6), est séparé sur une colonne efficace. Les résultats obtenus sont les suivants :

A partir de 280 g d'époxyde :

— 53 g d'épisulfure *trans*; $É_{190}$ 51-53°C (litt. : $É_{737}$ 89-91°C); n_D^{25} 1,4610;

— 51 g dépisulfure *cis* ; $É_{190}$ 62-63°C (litt. : $É_{737}$ 101-102°C); n_D^{25} 1,4759.

Cette séparation est plus aisée que celle des époxydes, dont les points d'ébullition ne diffèrent que de 6°, à condition toutefois d'opérer sous pression légèrement réduite. Sous pression normale une grande partie de la forme *cis* se polymérise pendant la récupération du produit *trans*.

Passage aux thiazolines. — La réaction conduite avec un grand excès de nitrile qui joue le rôle de solvant et en présence d'acide sulfurique a lieu à la température ambiante (l'addition de l'acide sulfurique au nitrile ayant été réalisée préalablement vers —10°C).

Les conditions opératoires favorisent la polymérisation des réactifs et de la thiazoline formée, un important précipité blanc pâteux se formant dès le début de l'addition de l'épisulfure. Le rendement ne dépasse donc pas 30 %.

Le produit est purifié par distillation ou par chromatographie préparative en phase gazeuse :

— *cis*-vinyl-2 diméthyl-4.5 thiazoline : $É_{10}$ 59-61°C;

— *trans*-vinyl-2 diméthyl-4.5 thiazoline ; $É_{10}$ 50-52°C.

TABLEAU I.

Glissements chimiques (δ) par rapport au T. M. S. en référence interne.
Solvant : CCl_4.

	Me-4.	Me-5.	H-5.	H-4.	Vinyl. CH_2.	Vinyl. CH.
Isomère *cis*	$1,19_d$	$1,33_d$	$3,80_m$	$4,25_m$	$5,69_q$	$6,50_q$
» *trans*	$1,23_d$	$1,33_d$	$3,42_m$	$4,15_m$	$5,68_q$	$6,48_q$

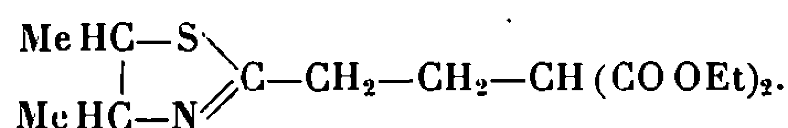
N. B. — Les glissements de H-5 et H-4 sont approximatifs.
d, doublet; *q*, quadruplet; *m*, multiplet.

On sépare également un sous-produit $É_{10}$ 100°C.

En raison de l'inversion de configuration à un centre, la thiazoline *cis* est obtenue à partir de l'épisulfure *trans* et inversement.

Ces bases sont très instables et ne peuvent être conservées que quelques jours à — 80°C; l'étude de leur réactivité est donc difficile.

Nous avons toutefois pu effectuer une condensation sur le malonate d'éthyle en milieu basique et isoler un composé dont le spectre infrarouge est en accord avec la structue attendue.



Infrarouge :

C=O (ester) : 1740 cm^{-1}, C=N : 1610 cm^{-1};

disparition des bandes C-H vinyliques.

ÉTUDE SPECTRALE DES VINYL-2 THIAZOLINES. — 1° *Infrarouge.* — Les deux composés présentent des spectres voisins. On relève principalement

ν(C—H) vinyl : 3 080 et 3 010 cm^{-1}; ν(C=N) : 1570 cm^{-1};
ν(C=C) : 1630 cm^{-1} (faible) (7); γ(C—H) vinyl : 910 cm^{-1};

parmi les différences, signalons :

cis : 555 et 662 cm^{-1}; *trans* : 530 et 618 cm^{-1}.

2° *Ultraviolet.* — Les deux bases isomères ont des spectres identiques dans l'ultraviolet puisque les différences de structure ne sont pas situées au niveau du groupement chromophore.

Les spectres ont été enregistrés dans l'hexane ($c = 5{,}5.10^{-4}$ et $5{,}5.10^{-5}$ mole.l^{-1}) sur un spectrophotomètre « Cary 14 »,

$$\lambda_m = 210\ \text{nm} \quad (\varepsilon = 13\,300), \qquad \lambda_m = 275\ \text{nm} \quad (\varepsilon = 1500).$$

On voit donc apparaître une bande K à 210 nm et l'on assiste à un effet bathochrome sur le maximum normal qui se situe vers 230 nm dans les spectres des composés alcoylés. Rappelons que les phényl-2 thiazolines absorbent vers 241 et 275 nm (8).

3° *Résonance magnétique nucléaire.* — Les deux spectres laissent apparaître des différences assez notables; en particulier, le glissement chimique de H-5 est nettement plus élevé pour le produit *cis*. Ce résultat est en accord avec les valeurs obtenues par Lowell et Helmkamp (4).

D'autre part, les doublets des radicaux méthyles se superposent partiellement dans le cas du produit *trans* et la figure ressemble à un triplet. Il faut d'ailleurs remarquer que le glissement du méthyle-5 est le même pour les deux composés, alors que celui du méthyle-4 est différent.

Contrairement à Lowell et Helmkamp nous pensons que le méthyle-4 est celui qui se manifeste au champ le plus élevé. Cette attribution est basée sur l'étude de nombreux spectres d'alcoyl-thiazolines, étude qui fera l'objet d'une prochaine publication.

Le radical vinyle engendre un spectre très simple du type A_2B.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) A. I. Meyers et J. J. Ritter, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 1918.

(2) A. I. Meyers, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 1147.

(3) J. R. Lowell et G. K. Helmkamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 768.

(4) G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, J. R. Lowell Jr, W. R. Mabey et R. G. Wolcott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1030.

(5) C. Price et P. F. Kirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2396.

(6) F. G. Bordwell et H. M. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4959.

(7) Meyers et Ritter indiquent que le système conjugué de la vinyl-2 diméthyl-4.4 thiazoline ne présente qu'une seule bande d'absorption importante à 1587 cm^{-1}, mais dans une publication ultérieure (*J. Org. chem.*, 24, 1959, tableau p. 1234) une bande ν(C=C) est signalée à 1625 cm^{-1}.

(8) J. Roggero, *Thèse Sciences*, Marseille, 1964.

(*C. S. U. d'Avignon* et *Département de Chimie organique, Laboratoire associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'enthalpie, de la chaleur de fusion et de la chaleur massique du bromure de césium.* Note (*) de MM. **Isaac Bibas** et **Jean Leonardi**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode utilisée par le National Bureau of Standards permet d'obtenir par sa mise en œuvre quelques données thermodynamiques du bromure de césium solide et liquide.

A haute température, la variation d'enthalpie H^T_{298} est obtenue avec une précision de 1 % par la méthode adiabatique [1]. Le calorimètre « à chute » permet d'opérer avec un appareillage de type courant et d'obtenir une précision de l'ordre de 0,1 % [[2], [3]] à 0,5 % [[4], [5]].

Les caractéristiques du montage (*fig.* 1) déterminent les conditions qui permettront de fixer la précision des mesures. Dans l'air à 700°C et dans l'axe du four l'emplacement de la capsule porte échantillon est le siège d'un gradient de température de l'ordre de 0°,15, la régulation étant assurée à mieux que 0°,3 pendant 1 h. Ces performances sont encore améliorées par le passage d'un courant d'hélium et le choix de l'or comme matériau de construction de la capsule. Ce métal, connu pour son inertie chimique et sa conductivité thermique élevées, présente en outre sur l'argent et le platine l'avantage de fournir une enthalpie indépendante des traitements mécaniques [6]. Le corps de la capsule contenant le produit et le couvercle sont mis sous argon et soudés d'une manière rigoureusement étanche à l'aide d'un inducteur à géométrie plane [7]. Un groupe de cinq thermistances de platine ceinturant le bloc calorimétrique permet de mesurer l'élévation de température. Une calorifugation soignée du pont, le maintien des contacts à température constante et reproductible, l'isolation électrique des conducteurs permettent de déceler des variations de température de 0°,002. Cette définition est du même ordre de grandeur que la précision résultant du système de régulation adiabatique.

L'enthalpie H introduite dans le calorimètre conduit à une variation ΔH et une élévation de température Δt. L'augmentation Δt entraîne une déviation Δn de l'enregistrement :

$$\Delta H = K\,\Delta t, \qquad \Delta n = K'\,\Delta t \quad \text{et} \quad \Delta H = \frac{K}{K'}\,\Delta n.$$

La détermination du rapport K/K' a été faite à l'aide de la capsule vide et de la capsule remplie d'alumine obtenue par grillage d'un alun à 1250°C.

Fig. 1.

Les résultats concernant ⟨KBr⟩ [8] permettent d'effectuer un contrôle de la valeur obtenue et compte tenu de la purification soignée des sels [9] donnent une précision de 0,7 % sur les enthalpies.

La variation d'enthalpie de l'or [10] s'écrit

$$H_T - H_{298,16} = 0,0287\,T + 0,31 \cdot 10^{-5}\,T^2 - 8,847\ \text{cal/g}.$$

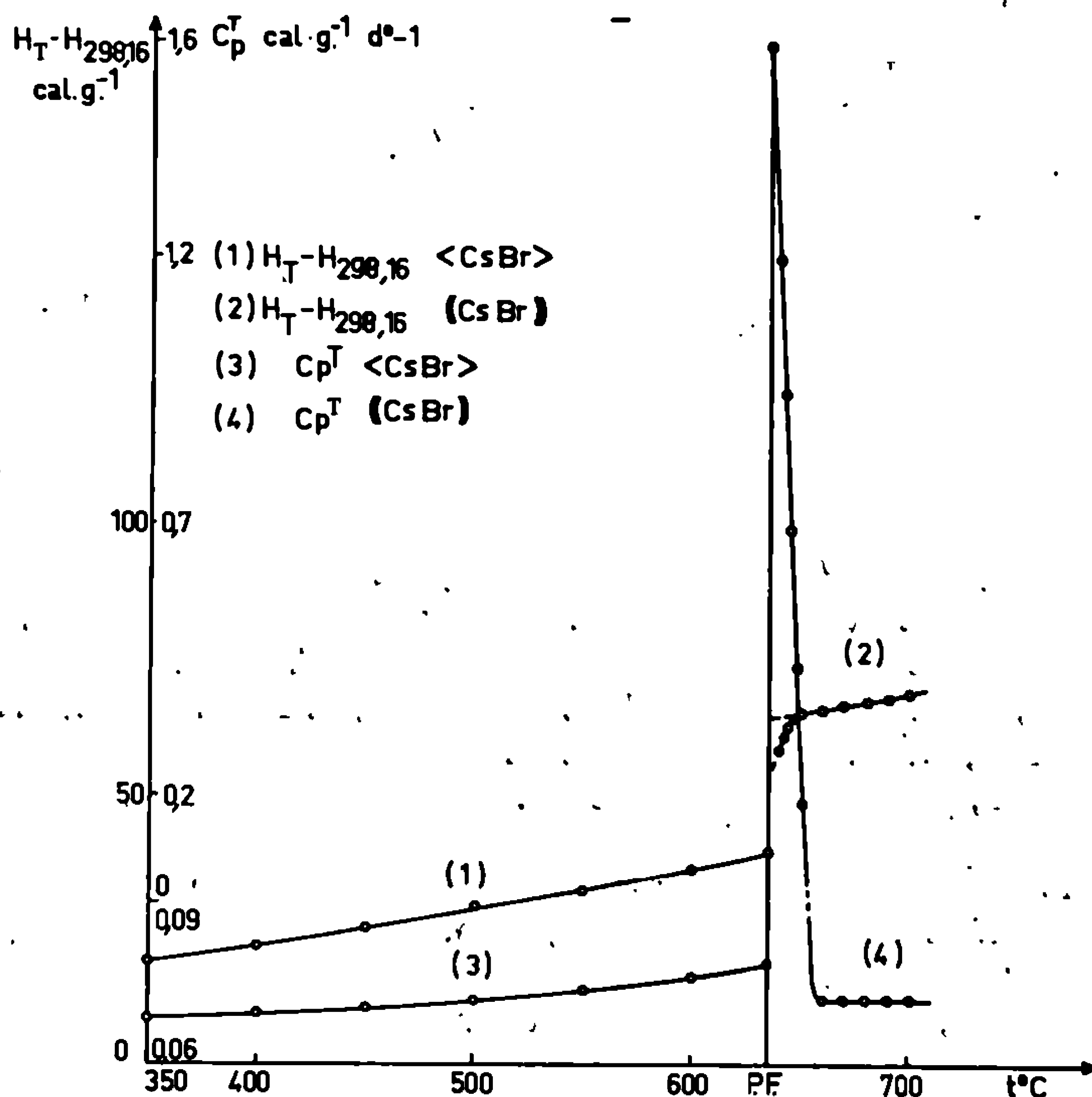


Fig. 2.

Pour l'alumine de nombreux résultats confirment l'expression « corrigée » de Ginnings ([11]) :

$$H_T - H_{298,16} = 0,349\,T - 0,487.10^{-5}\,T^2 - 110,62 \log \frac{T}{273,16} - 104,108\,\text{cal/g}.$$

Les coefficients du système conduisant aux termes a, b, c, d des fonctions

$$f(t) = a + bT + cT^2 + dT^{-1} = \Delta n = \frac{K'}{K}(H_T - H_{298,16})$$

sont obtenus par la méthode des moindres carrés et le système résolu par la méthode de Gauss sur machine.

$$\begin{array}{ll} \langle \text{CsBr} \rangle & \left\{ \begin{array}{l} H_T - H_{298,16} = 19,958 - 4,66.10^{-4}\,T + 3,7.10^{-5}\,T^2 - 9\,012,064\,T^{-1}, \\ C_p^T = -4,66.10^{-4} + 7,4.10^{-5}\,T + 9\,012,064\,T^{-2}, \end{array} \right. \\ 623^\circ < T < 909^\circ & \\ (\text{CsBr}) & \left\{ \begin{array}{l} H_T - H_{298,16} = -1,3032 + 7,23.10^{-2}\,T, \\ C_p^T = 0,0723. \end{array} \right. \\ 924^\circ < T < 980^\circ & \end{array}$$

Pour $909^\circ,16 < T < 924^\circ,91$, ΔH^T, C_p^T et $\Delta H_F^{909,16}$ sont obtenus à partir des données expérimentales par interpolation et extrapolation parabolique. L'enthalpie de fusion est alors de 2,63 ± 0,1 kcal.mole^{-1} : cette valeur est à rapprocher de celle donnée par Kelley ([12]) (3,00 kcal.mole^{-1}).

Pour 924°, 91 < T < 980°,16 l'extrapolation conduirait à une enthalpie de fusion de $5,15 \pm 0,22$ kcal.mole^{-1} comparable à celle obtenue par Dworkin et Bredig [13] (5,64 kcal.mole^{-1}) avec un appareillage similaire.

Les courbes représentatives des fonctions thermodynamiques sont représentées sur la figure 2.

La connaissance des chaleurs massiques des bromures alcalins avant et après fusion permettra de dégager la contribution hétérogène du pouvoir thermoélectrique total de ces sels.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) F. Gronvold, *Acia Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1695.
(2) D. C. Ginnings, T. B. Douglas et A. F. Ball, *J. Research N. B. S.*, 45, 1950, p. 23.
(3) T. B. Douglas et D. C. Washington, *Trans. A. S. M. E.*, 79, 1957, p. 23.
(4) R. Dawson, E. B. Brackett et T. E. Brackett, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1669.
(5) C. E. Kaylor, G. E. Walden et D. F. Smith, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 276.
(6) F. M. Jaeger, E. Rosenbohm et J. A. Bottema, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 52, 1933, p. 61.
(7) M. Robino de l'Institut de Minéralogie de Strasbourg a réalisé cet appareillage.
(8) C. B. Cooper, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 777.
(9) Publication à paraître.
(10) K. K. Kelley, *U. S. Bur. Mines*, Bull. n° 476, 1949.
(11) D. C. Ginnings, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1917.
(12) K. K. Kelley, *U. S. Bur. Mines*, Bull. n° 393, 1936.
(13) A. S. Dworkin et M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 269.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps Solide
Faculté des Sciences,
1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg-Esplanade, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés diélectriques de composés d'inclusion de molécules à longue chaîne dans l'urée : 12-bromotricosane-urée.* Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain** et M. **Jean-Louis Siemons**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mis en évidence des pertes par absorption diélectrique (basse fréquence, basse température) dans le composé d'inclusion du 12-bromotricosane dans l'urée. Nos mesures sont en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux de Meakins ([5]) et les calculs de Lauritzen ([6]) au voisinage de la température ambiante.

En présence de molécules à longue chaîne, l'urée cristallise dans le système hexagonal $C\,6_1 2$ (ou $C\,6_5 2$) en formant des canaux hélicoïdaux occupés par les molécules incluses. Dans ces composés, dits d'inclusion ou clathrates, il n'y a pas de liaison chimique entre les deux constituants. Les dimensions de la maille sont sensiblement indépendantes de la nature de la molécule incluse à condition que celle-ci ne comporte pas de groupement latéral trop encombrant [([1]), ([2]), ([3])].

Statistiquement, une molécule incluse peut occuper une des six positions d'équilibre possibles dans le réseau ([2]), les barrières de potentiel entre ces positions étant principalement déterminées par les interactions molécule incluse-urée ([4]). L'absorption diélectrique observée par Meakins ([5]) en haute fréquence dans un certain nombre de ces composés a été analysée par Lauritzen ([6]). Ces travaux se limitant à des températures voisines de la température ambiante, nous les avons *repris en basse fréquence* (10^2 à 10^6 Hz) *entre* 80 *et* 300°K, pour un échantillon en poudre de clathrate de 12-bromotricosane dans l'urée. Les mesures ont été effectuées suivant une méthode précédemment décrite ([7]), sur le composé préparé par l'un de nous ([8]).

La figure 1 montre les variations de $\varepsilon^*(T) = \varepsilon'(T) - j\varepsilon''(T)$ pour $\nu = 10^4$ et 10^5 Hz : au lieu d'une bande d'absorption unique ([5]), on note trois domaines d'absorption distincts désignés par α, β, γ dans l'ordre des températures décroissantes, domaines caractérisés par les énergies d'activation apparentes [déduites de $2\pi\nu = 1/\tau = A \exp(-U/kT)$, *fig.* 2] : $U_\alpha = 0{,}23$ eV, $U_\beta = 0{,}40$ eV et $U_\gamma = 0{,}16$ eV. Dans l'intervalle étudié, $\varepsilon'(T)$ augmente légèrement avec la température et $\varepsilon''(T)$ reste faible ($\varepsilon''_{max} < 0{,}04$).

Montrant que, en première approximation, le passage d'une molécule incluse d'une position d'équilibre à l'autre peut se ramener à une réorien-

tation sans translation de cette molécule autour de son axe, Lauritzen [6] calcule les orientations correspondant aux six positions d'équilibre possibles ainsi que les barrières de potentiel les séparant. Une de ces positions étant très peu probable, l'application du modèle du rotateur empêché de Hoffmann [8] à cinq positions d'équilibre entraîne alors l'existence de quatre temps de relaxation τ_1, τ_2, τ_3 et τ_4. Pour $T = 293^\circ K$, $\tau_1 = 6{,}29 \cdot 10^{-11}$ s, $\tau_2 = 8{,}39 \cdot 10^{-12}$ s, $\tau_3 = 3{,}85 \cdot 10^{-10}$ s et $\tau_4 = 2{,}63 \cdot 10^{-11}$ s, ce qui permet de décomposer l'absorption observée en trois domaines I, II

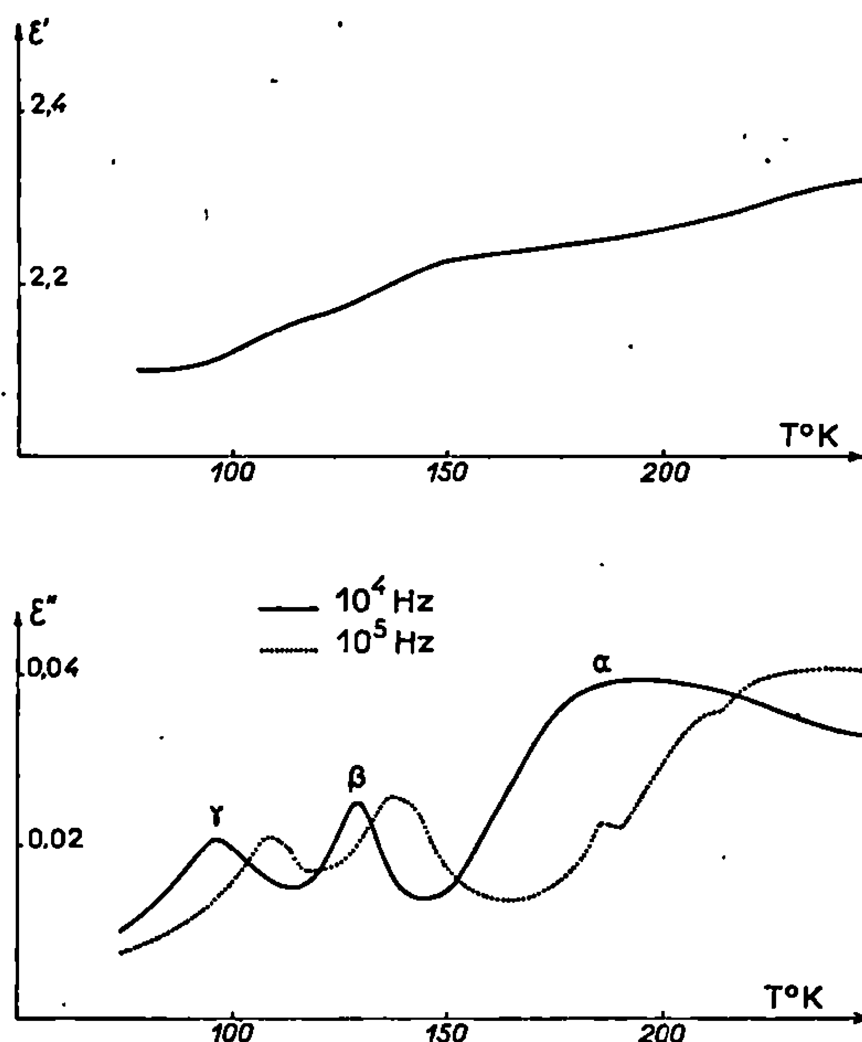


Fig. 1. — Clathrate de 12-bromotricosane dans l'urée.
$\varepsilon^*(T) = \varepsilon'(T) - j\varepsilon''(T)$.

et III [τ_1 et τ_4 contribuent au même domaine I [5], [6]]. Nous avons porté sur la figure 2 les données de Meakins [5], les valeurs calculées par Lauritzen [6] jusqu'à 175°K et nos résultats expérimentaux : il y a assez bon accord entre ces résultats. Il semble que l'on puisse identifier le domaine γ au domaine I (τ_1, τ_4) et le domaine β au domaine III (τ_3). Nous n'avons pas observé le domaine II (τ_2) : il devrait être visible à des températures inférieures à 77°K (*fig.* 2). Le domaine α, très large, ne peut cependant être interprété sur ce modèle; de nouvelles expériences ont été entreprises pour en préciser l'origine.

Il faut également noter (*fig.* 2) une augmentation de l'énergie apparente quand la température diminue; les calculs de Lauritzen, que nous avons poursuivis jusqu'à 100°K, ne la prévoient pas. Ceci peut être attribué, soit à une contraction [9] du réseau d'urée au refroidissement (?), entraînant

une modification des barrières de potentiel, soit à une diminution du nombre de sites effectivement occupés à basse température.

Ces premiers résultats semblent donc en faveur de l'extension du modèle de Lauritzen à basse température (en première approximation) : la simplicité du modèle est compensée par le fait que la méthode diélectrique fournit des valeurs moyennes sur l'ensemble de l'échantillon. En particulier, le fait que le composé soit formé en partie d'hélices droites, en partie d'hélices gauches permet de simplifier la courbe donnant la variation du potentiel en fonction de l'orientation. Enfin, le calcul ne tient pas compte du fait que la longueur de la chaîne de 12-bromotricosane n'est pas égale à un multiple entier du pas de l'hélice (11,005 Å) : toutes les molécules ne se réorientent donc pas dans le même environnement.

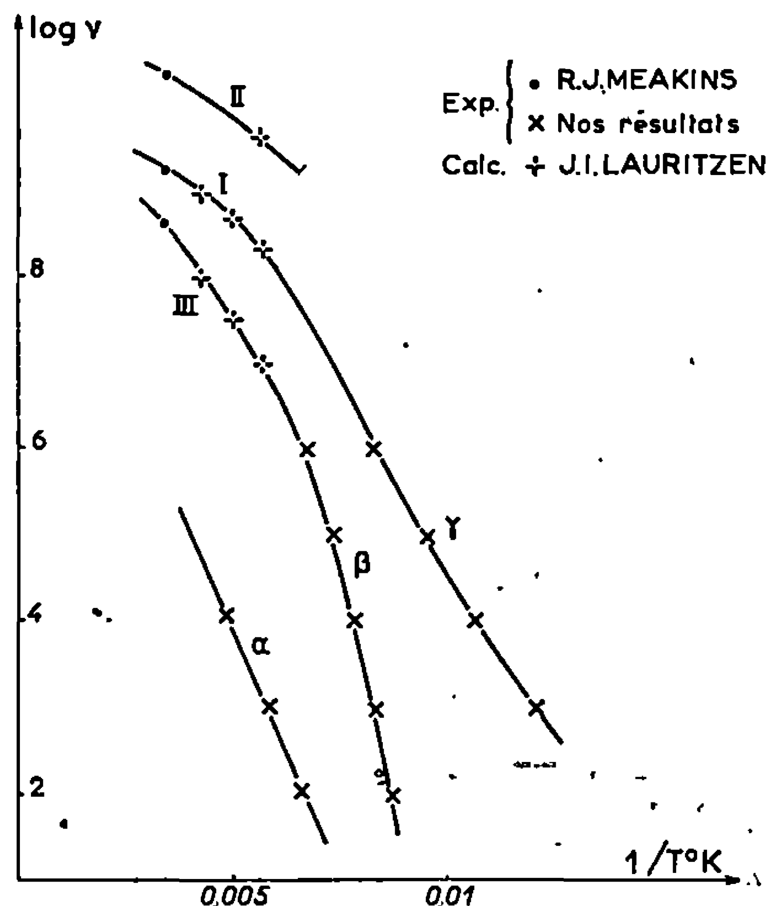


Fig. 2. — Clathrate de 12-bromotricosane dans l'urée.
$\log \nu = f(1/T)$.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) W. Schlenk Jr, *Ann.*, 565, 1949, p. 204.
(2) A. E. Smith, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 224.
(3) L. C. Fetterly dans *Non Stoichiometric Compounds*, Ed. L. Mandelcorn, Academic Press, 1964.
(4) N. G. Parsonage et R. C. Pemberton, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 311.
(5) R. J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 953.
(6) J. I. Lauritzen, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 118.
(7) M. Jaffrain, *Dielectrics*, 1963, p. 103; *Thèse*, Paris, 1967.
(8) J. D. Hoffmann et H. G. Pfeiffer, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 132.
(9) Le 12-bromotricosane nous a été fourni par le Laboratoire de Synthèse organique de la Société de Chimie organique et biologique (Commentry).

(Laboratoire de Physique expérimentale moléculaire, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des chaleurs de dilution infinie d'éthers aliphatiques dans le chloroforme.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Chevalier**, **Paul Goursot** et Mlle **Janine Balade**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'aide d'un calorimètre isotherme nous avons déterminé les chaleurs de dilution infinie des éthers di-*n*-propylique, di-*n*-butylique, di-isopropylique, de l'éthoxypropane et de l'éthoxybutane dans le chloroforme. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles déterminées à partir des enthalpies molaires d'excès de ces mélanges binaires. Une différence entre la chaleur de dilution infinie du chloroforme dans l'éther isopropylique et la chaleur de dilution infinie du même éther dans le chloroforme tendrait à prouver que l'on ne peut pas appliquer le modèle de la solution idéale associée à ces systèmes.

Nous appelons chaleur de dilution infinie la valeur limite de l'enthalpie différentielle de mélange lorsque la concentration du soluté tend vers zéro. Dans les systèmes binaires étudiés il y a toujours formation de liaison hydrogène lors du mélange.

Partie expérimentale. — Les enthalpies de mélange pour des dilutions voisines de l'infini ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre isotherme. Le soluté (0,2 cm^3 environ) est contenu dans une ampoule en verre mince que l'on casse dans un vase de capacité 100 cm^3 contenant le solvant. Dans le vase sont immergées une résistance d'étalonnage ($R = 53{,}845\,\Omega$) et une thermistance détectrice des variations de température ($R = 2\,000\,\Omega$ à 25°C). Les dégagements thermiques étudiés étant faibles, les variations de résistance de la thermistance sont de l'ordre de 4 Ω, cette faible variation de résistance autorise à poser que la variation de résistance est une fonction linéaire de la variation de température du milieu réactionnel.

L'emploi d'un pont potentiométrique (sensibilité : 10^{-5} V) et d'un enregistreur galvanométrique (3.10^{-9} A/mm) a permis l'enregistrement des thermogrammes.

L'étalonnage est effectué par effet Joule avant chaque expérience. La précision de l'appareillage et des méthodes utilisées a été contrôlée en mesurant l'enthalpie d'ionisation du T.R.I.S. (trihydroxyméthylaminométhane) en milieu aqueux (HCl 0,1 N).

Nous avons obtenu : $\Delta H = 7\,060 \pm 30$ cal.mole^{-1}; la valeur admise étant de $\Delta H = 7105 \pm 30$ cal.mole^{-1} [(2), (3)].

Résultats obtenus. — A titre d'exemple les valeurs expérimentales relatives au système éther *n*-butylique-chloroforme sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

N°	P.	n.	x.	l.	k.	h_1.
1	0,0675	0,519 10^{-3}	4,1 10^{-4}	2,80	2,525	—1365
2	0,0880	0,677 »	5,3 »	2,82	3,308	—1380
3	0,0890	0,689 »	5,4 »	2,77	3,307	—1335
4	0,1063	0,816 »	6,5 »	3,90	2,940	—1410
5	0,1180	0,906 »	7,2 »	4,10	2,940	—1330
6	0,1699	1,304 »	10,3 »	6,17	2,940	—1395
7	0,1962	1,507 »	12,0 »	7,02	2,940	—1370
8	0,2152	1,652 »	13,1 »	7,08	3,308	—1417

h_1 moyen : 1375; écart-type : 32.

P, masse de soluté (éther di-*n*-butylique) en grammes;
n, nombre de moles de soluté;
x, fraction molaire de l'éther;
l, déviation mesurée sur le thermogramme en centimètres;
k, constante d'étalonnage;
h_1, chaleur de dilution infinie en calories.mole^{-1} de l'éther dans le chloroforme.

Dans le tableau II sont rassemblés les résultats obtenus avec différents éthers aliphatiques.

TABLEAU II.

Éther.	h_1 (cal. mole^{-1}).	Nombre de mesures.	Écart-type.	*h* calculé.
Éthoxypropane	—1752	7	57	$-1840 < h < -1670$
Di-*n*-propyl	—1554	5	38	$-1580 < h < -1420$
Di-isopropyl	—2195	8	28	$-2180 < h < -2080$
Éthoxybutane	—1843	9	28	$-1770 < h < -1620$
Di-*n*-butyl	—1375	8	32	$-1460 < h < -1340$

Interprétation des résultats. — Au cours d'autres travaux les courbes d'enthalpie molaire d'excès des systèmes étudiés ont été déterminées à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet [4]. L'extrapolation de ces courbes à concentration nulle en éther permet d'apprécier la valeur de la chaleur de dilution infinie. L'application de la théorie de la solution idéale associée à ces mélanges revient à poser par hypothèse que toute l'enthalpie d'excès est due à la formation de liaison hydrogène entre le chloroforme et l'éther; on peut ainsi calculer entre quelles limites à la précision de nos déterminations expérimentales doit se trouver la chaleur de dilution infinie, les valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans la cinquième colonne du tableau II.

La concordance entre les deux méthodes de détermination est satisfaisante, sauf dans les cas de l'éther isopropylique et de l'éthoxybutane où la mesure directe de la chaleur de mélange à dilution infinie fournit une valeur légèrement supérieure à celle obtenue à partir des courbes d'enthalpie molaire d'excès.

De plus des mesures de la chaleur de dilution infinie de l'éther isopropylique dans le chloroforme ont donné le résultat suivant :

$$h_2 = -2\,310 \text{ cal.mole}^{-1}; \qquad \sigma = 60 \text{ cal.}$$

Des mesures sont actuellement en cours pour déterminer s'il existe un écart systématique entre h_1 et h_2. Cet écart pourrait avoir pour origine d'une part la différence entre les valeurs molaires des deux constituants du mélange, d'autre part la différence entre les énergies de cohésion du chloroforme et de l'éther. Ceci pourrait alors indiquer que l'on ne peut appliquer la théorie de la solution idéale assoiciée même à un mélange binaire au sein duquel le phénomène prépondérant est la formation de liaison hydrogène.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) S. SUNNER et I. WADSÖ, *Acta. Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 9.
(2) S. R. GUNN, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2902.
(3) I. WADSÖ et R. J. IRVING, *Acta. Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 196.
(4) J. L. CHEVALIER et D. BARES, non encore publié.

(*École de Chimie et Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Marseille-Saint-Jérôme, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés nouvelles du gel d'acétate de cellulose.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le gel d'acétate de cellulose, chimiquement indifférent dans des conditions très variées, a été employé d'une part comme liant pour la préparation des membranes échangeuses et d'autre part comme support pour la migration électrophorétique des polyélectrolytes en milieu acide.

Les travaux antérieurs concernant l'acétate de cellulose [(1) à (4)], ont montré son indifférence chimique qui permet de l'utiliser dans des conditions très variées. Elle a permis en particulier de décrire en 1947 un procédé de dialyse rapide qui s'est répandu depuis sous le nom de *filtration moléculaire*, rendant possible la séparation du chlorure de sodium du sucre en 1 h avec un rendement de 98 % (5).

Le gel d'acétate se prête aussi bien à deux autres applications dans un domaine de pH acide où les gels de gélatine, polypeptide amphotère, et d'agar apparenté aux polysaccharides, sont fortement hydrolysés.

1. Membranes échangeuses amphotères. — Il suffit d'incorporer au collodion (ici le diacétate de cellulose dissous dans une solution concentrée de perchlorate de magnésium de densité 1,34), une résine échangeuse à l'état divisé, en équilibre de gonflement avec l'eau. On obtient une pâte dont on fait les membranes par les techniques habituelles (6).

Les résines peuvent varier par leur constitution (anioniques ou cationiques, fortes ou faibles, amphotères, etc.) ou par le degré de broyage. La finesse des grains accroît la vitesse d'échange des résines lentes. C'est ainsi que j'ai pu mettre en évidence, en opérant sur des laits d'I. R. C.-50 (résine carboxylique échangeuse cationique faible), que l'équilibre était atteint en moins de 24 h si les particules de résines sont de l'ordre du micron, alors qu'il faut attendre plusieurs jours avec les résines chromatographiques et plusieurs semaines avec les résines ordinaires du même type.

Il a déjà été mentionné à maintes reprises dans la littérature des procédés utilisant des liants pour faire des membranes hétérogènes, mais l'intérêt d'un gel tel que l'acétate est double : tout d'abord maintenir au niveau des grains un état hydrique important et de plus avoir un espace libre qui permette d'incorporer au gel des quantités de résine allant jusqu'à 54 % du poids du gel.

Dans ces conditions, la diffusion des électrolytes entre les grains dans l'espace occupé par le gel reste voisine de celle observée en diffusion libre et les capacités volumiques deviennent importantes (1 à 5 m-équiv/cm^3 du gel chargé).

Une caractéristique concernant la structure de ces membranes peut être donnée par ultrafiltration. Le rayon r de la section circulaire des pores que la membrane devrait contenir pour donner le même débit avec une teneur en eau identique, est donné par la relation

$$r = \sqrt{\frac{24 V d \eta}{WP}},$$

η, viscosité de l'eau à la température de l'expérience; V, volume de solution filtrée en 1 s/cm² sous la pression P en dynes par centimètre carré; W étant la quantité d'eau disponible par centimètre cube de gel.

En admettant d'après Duclaux et Amat ([2]), comme je l'ai confirmé dans ma thèse ([7]), que r est à peu près inversement proportionnel à la teneur en matière sèche du gel, nous devrions avoir pour le collodion utilisé (10 %) : $2r = 0{,}14\ \mu$, les deux valeurs extrêmes étant respectivement 0,194 μ pour un gel à 3,5 % et 0,023 μ pour un gel à 24 %.

Les expériences ont été réalisées avec une membrane chargée à 40 % en poids du gel avec une teneur en acétate de 10 %. L'épaisseur d est de 0,07 cm, la pression 2 kg, la surface 14 cm², le débit 93 cm³/h, $W = 0{,}5$ et η_{20° 0,01002 P. Dans ces conditions, $2r = 0{,}124\ \mu$, valeur très voisine de celle obtenue avec la membrane non chargée de même teneur en acétate. La structure des membranes est donc constituée par le gel dont les propriétés sont peu modifiées par la présence des grains enchâssés dans son réseau, les pores restant en diamètre très inférieurs aux dimensions des grains (50 à 500 fois plus faibles).

Un autre avantage non négligeable de ces membranes est d'avoir un liant pratiquement sans effet osmotique appréciable suivant la nature des sels échangés, les variations du volume du gel restant inférieures à quelques pour-cent pour un grand nombre de solutions de sels même à des concentrations molaires ([7]).

Les modifications décelables pendant les échanges seront essentiellement dues aux résines incorporées ([8]).

2. Migrations électrophorétiques sur support inerte. — Contrairement au cas de la cellulose qui a un point isoélectrique voisin de 2,6 ([9]), l'acétate de cellulose sous forme de gel ne permet pas de déceler une inversion de déplacement du courant d'électroosmose dans sa « zone d'inertie » (pH variant de 0 à 9,5). Ce gel présente donc de bonnes qualités pour la migration en milieu acide, conditions requises pour faire des électrophorèses de polyélectrolytes sous leur forme ionisée (pH variant de 0 à 2).

Une autre qualité de ce gel est sa résistance à la chaleur humide pour des températures inférieures à 35° où les pertes en eau ne sont que de quelques pour-cent ([7]). Il a même été possible, par un refroidissement convenable, de maintenir le courant électrophorétique rigoureusement constant.

Des essais avec la polyvinyl-2-pyridine ([10]), donnent des déplacements de l'ordre de grandeur prévu par le calcul en électrophorèse libre; ceci pourrait s'expliquer en partie du fait que la teneur en acétate (5,8 %) correspond au minimum d'eau liée ([7]) (quelques pour-cent du poids du gel sec).

Nous n'observons pas, comme avec le cellogel « Millipore », utilisé dans les mêmes conditions, un étalement anormal de la tache révélée.

(*) Séance du 22 avril 1968.

([1]) GIBERT et DURAND-GASSELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 113, 1936, p. 22-37.

([2]) AMAT et J. DUCLAUX, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 147.

([3]) A. DOBRY, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1938, p. 49.

([4]) A. DOBRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 111, 1936, p. 312-318.

([5]) A. M. BIGET, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 827.

([6]) E. SELEGNY, A. M. MEFFROY-BIGET et M. DEMARTY, Exposé 28 février 1968 à la Direction générale des Recherches scientifiques et techniques.

([7]) A. M. BIGET, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1948.

([8]) A. M. MEFFROY-BIGET, E. SELEGNY et C. BRAUD, Exposé 28 février 1968 à la Direction générale des Recherches scientifiques et techniques.

([9]) G. GAVORET, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1939, p. 79.

([10]) G. MULLER, *Thèse de Doctorat* (décembre 1967) et C. RIPOLL, *D. E. A.* (en cours).

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comparaison des quantités d'électricité nécessaires pour faire apparaître l'effet d'anode dans des solutions d'alumine dans des cryolithes naturelle et artificielle à* 1025°C. Note (*) de MM. **Pierre Mergault, Bernard Gaudreau** et Mme **Christiane Brunet-Lefort**, présentée par M. Georges Champetier.

Par rapport aux expériences de Ahmadi (1) et Jacoud (2), les dimensions des électrodes sont quatre fois plus petites et la densité anodique du courant la même; il apparaît des paliers de tension à 2, 3,4 et 4,5 V. Le premier saut de 2 à 3,4 V est attribué au passage de la décharge des ions Al^{3+} à celle des ions Na^{+}, le deuxième saut de 3,4 à 4,5 V au passage de la décharge des ions O^{2-} à celle des ions F^{-} et au début de l'effet d'anode.

1. La cryolithe artificielle a été obtenue par trois méthodes différentes :

— précipitation à partir d'une solution fluorhydrique d'alumine hydratée et d'un excès d'une solution aqueuse de fluorure de sodium;

— précipitation à partir de solutions aqueuses bouillantes de carbonate neutre de sodium et de fluoaluminate d'ammonium, lui-même obtenu par addition d'une solution aqueuse de fluorure d'ammonium à une solution fluorhydrique d'alumine;

— à partir d'un mélange de fluoaluminate d'ammonium et de fluorure de sodium chauffé pendant quatre heures à 600°C, sous courant d'argon sec; le fluorure d'ammonium formé est éliminé par sublimation. Le fluoaluminate d'ammonium utilisé pour cette préparation est obtenu en chauffant de l'alumine avec du fluorure acide d'ammonium en excès à 130°C pendant 15 h, sous courant d'argon, puis lavé au méthanol et séché.

La cryolithe obtenue par les deux premières méthodes présente un défaut en fluor d'environ 3 %, contrairement à celle préparée par voie sèche. Le fluor séparé par « double distillation » ou par « pyrohydrolyse » est dosé par gravimétrie de PbClF (3). Après mise en solution dans l'acide chlorhydrique à l'ébullition, l'aluminium est dosé par gravimétrie du 8-hydroquinoléate (4) et le sodium par spectrophotométrie de flamme.

Le spectre de diffraction aux rayons X correspond à celui déjà publié (5). Enfin, la spectrophotométrie infrarouge par absorption met en évidence des hydroxyles OH en faible quantité pour les produits obtenus par voie humide.

2. Le mode opératoire est identique à celui qui a été suivi par Ahmadi [1] et Jacoud [2], à ceci près que, pour réduire la quantité de cryolithe employée à chaque expérience, nous avons utilisé des creusets et des électrodes centrales dont les dimensions sont quatre fois plus petites. Le creuset est anode et la densité anodique de courant est toujours de 0,1 A/cm². La charge d'un creuset est de 3 g de cryolithe et les concentrations en alumine correspondent à des concentrations molaires en oxygène variant

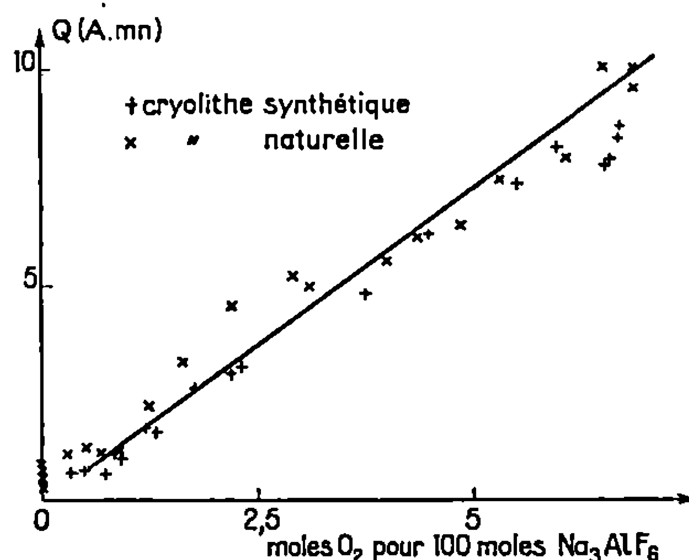


Fig. 1.

de 0 à 7,5 %. La température est de 1025°C; elle est mesurée par un thermocouple platine-platine rhodié placé dans la paroi du creuset. L'intensité constante qui traverse le bain est fournie par un intensiostat de 100 W de puissance maximale (« Prâna »). La tension aux bornes du bain est enregistrée sur « Polygraph Chauvin-Arnoux ».

3. Les courbes de tension enregistrées présentent des paliers à 2, 3,4 puis 4,5 V avec passage brusque d'un palier à l'autre. Ce n'est qu'au cours de ce troisième palier que nous avons pu voir des étincelles entre le bain et l'anode : nous avons donc admis que l'effet d'anode se produit lorsque la tension passe de 3,4 à 4,5 V [6]. Ce comportement est tout à fait différent de celui qu'on observait avec des creusets de plus grande dimension [[2], [6]] : la tension augmentait alors légèrement mais continûment jusqu'à ce que l'effet d'anode se produise. On en déduit que, lors du passage de 2 à 3,4 V, l'une des espèces déchargées aux électrodes change brusquement, comme ce serait le cas par exemple si l'on passait de l'aluminium au sodium, ce dernier étant moins noble [7].

Les quantités d'électricité nécessaires pour faire apparaître l'effet d'anode, Q, sont données sur la figure 1 pour les cryolithes naturelle et artificielle, cette dernière étant obtenue par voie humide selon la deuxième méthode de préparation décrite en 1. Les comportements sont sensiblement les mêmes. Comme le défaut en fluor de cette cryolithe artificielle est du même ordre de grandeur que celui de la cryolithe naturelle,

alors que celle-ci contient en outre de l'oxyde ferrique, de la silice et de la chaux, on peut dire que ces impuretés n'ont pas d'influence notable sur la détermination de Q. La droite moyenne que nous avons tracée ne passe pas par l'origine : on peut attribuer cela au faible pourcentage en impuretés de ces cryolithes ([2]).

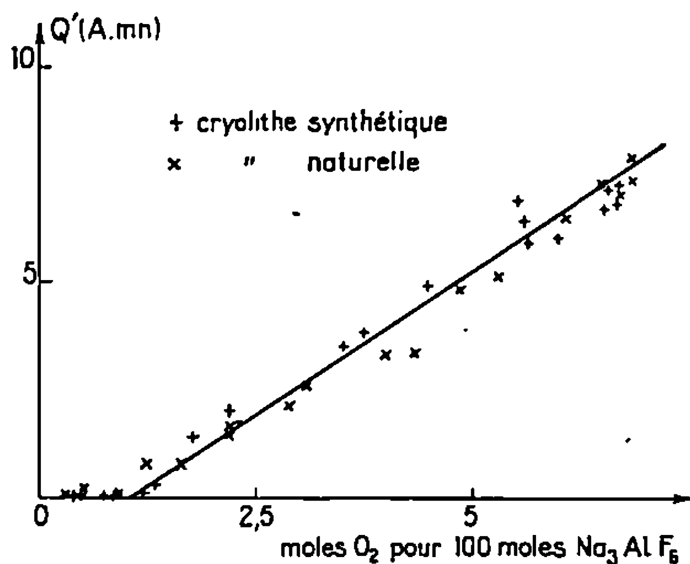


Fig. 2.

4. La figure 2 donne les quantités d'électricité Q′ qui traversent les bains sous 2 V jusqu'à ce que la tension passe brusquement à 3,4 V: Les points sont sensiblement alignés pour les deux cryolithes. Cette variation linéaire de Q′ avec la concentration en oxygène montre que cette tension correspond bien à la décomposition électrochimique de l'alumine. Si l'on admet de plus que l'effet d'anode ne se produit que lorsque c'est le fluor qui se dégage à l'anode [([2]), ([8])], le saut de potentiel de 3,4 à 4,5 V correspondrait à ce changement du processus anodique de décharge. Ceci confirmerait aussi l'hypothèse faite en 3. sur le saut de tension de 2 à 3,4 V.

Le rendement faradique anodique est ici égal à 0,65 au lieu de 0,60 dans le creusets plus grands et dans les mêmes conditions ([2]).

(*) Séance du 18 mars 1968.

([1]) A. Ahmadi, *Thèse*, Paris, 1962.
([2]) R. Jacoud, *Thèse*, Paris, 1967.
([3]) B. Gaudreau, *Rev. Chim. min.*, 2, n° 1, 1965.
([4]) Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson, Paris.
([5]) *Index io the powder diffraction file* (A. S. T. M.), 1965, fiche établie d'après les mesures de H. N. Smith et W. A. Robb.
([6]) M. Cochet, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.
([7]) I. K. Delimarskii, V. F. Markov, *Électrochimie des sels fondus*, Moscou, 1960.
([8]) P. Mergault, *Thèse*, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences de Paris,* Tour 12, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e et *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Paris,* 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires dans* $SbCl_3$ *fondu à* 99°C. Note (*) de Mme **Denise Bauer**, MM. **Jean-Paul Beck** et **Philippe Texier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par voltampérométrie de l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires dans le trichlorure d'antimoine a permis d'établir la liste des potentiels normaux des systèmes oxydoréducteurs correspondants. Trois degrés d'oxydation sont mis en évidence : Ar, Ar^+, Ar^{2+}. L'existence de chacun d'eux en fonction de la concentration des ions Cl^- en solution est précisée.

Atkinson, Jones et Baughan [1] ont montré, par conductimétrie et résonance paramagnétique électronique, que le pérylène pouvait être oxydé dans le trichlorure d'antimoine fondu en un radical cation stable. L'existence de complexes de transfert de charge entre certains hydrocarbures aromatiques et $SbCl_3$ a été signalée [[2], [3]]. Nous avons étudié l'oxydation anodique de tels hydrocarbures par le tracé des courbes voltampérométriques. Nous comparons les résultats à ceux qui ont été obtenus au cours de l'étude des mêmes hydrocarbures dans l'acétonitrile [[4], [5], [6]].

Le trichlorure d'antimoine est un solvant minéral, non ionisé et dissociant. Il présente des propriétés accepteur-donneur de la particule Cl^-. Il a été montré que les limites du domaine d'électroactivité, dues à la réduction de Sb (+ III) en antimoine Sb (O) et à l'oxydation de Sb (+VII) en Sb (+V), étaient fonction de la concentration de la solution en ions Cl^- [9].

A. Milieu Cl^-. — Les réactions électrochimiques étant rapides, on peut calculer le potentiel normal de chaque système oxydoréducteur à partir du potentiel de demi-vague anodique.

L'oxydation des hydrocarbures étudiés met en jeu un électron, le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration des ions Cl^-. Pour certains hydrocarbures, le produit d'oxydation est stable; il peut être préparé chimiquement ou électrochimiquement. Sa présence en solution est caractérisée par une vague de réduction et un signal de résonance paramagnétique électronique. Ce dernier point a été confirmé pour le pérylène [1]. La réaction électrochimique est la suivante



$$Ar \rightarrow Ar^+ + e.$$

Les hydrocarbures dont le potentiel normal est inférieur à 0,5 V sont oxydables chimiquement par l'oxygène dissous dans le bain [1]. L'oxygène n'étant pas réductible électrochimiquement, ces hydrocarbures permettent sa réduction catalytique.

Les différents couples oxydoréducteurs ont été classés selon leurs propriétés oxydantes croissantes (échelle des potentiels normaux). La figure 1

montre que les échelles obtenues dans l'acétonitrile et dans le trichlorure d'antimoine sont extrêmement voisines. Il ne se produit aucune inversion dans l'ordre des potentiels et l'écart entre deux couples oxydoréducteurs est conservé à ± 50 mV près.

L'oxydation s'accompagnant d'un changement de coloration et la forme cationique étant très colorée, ces hydrocarbures constituent des indicateurs colorés d'oxydoréduction.

B. Milieu $SbCl_2^+$. — Dans ce milieu, le solvant devient plus oxydant car le potentiel normal apparent du système Sb (+ III)/Sb ↓ augmente

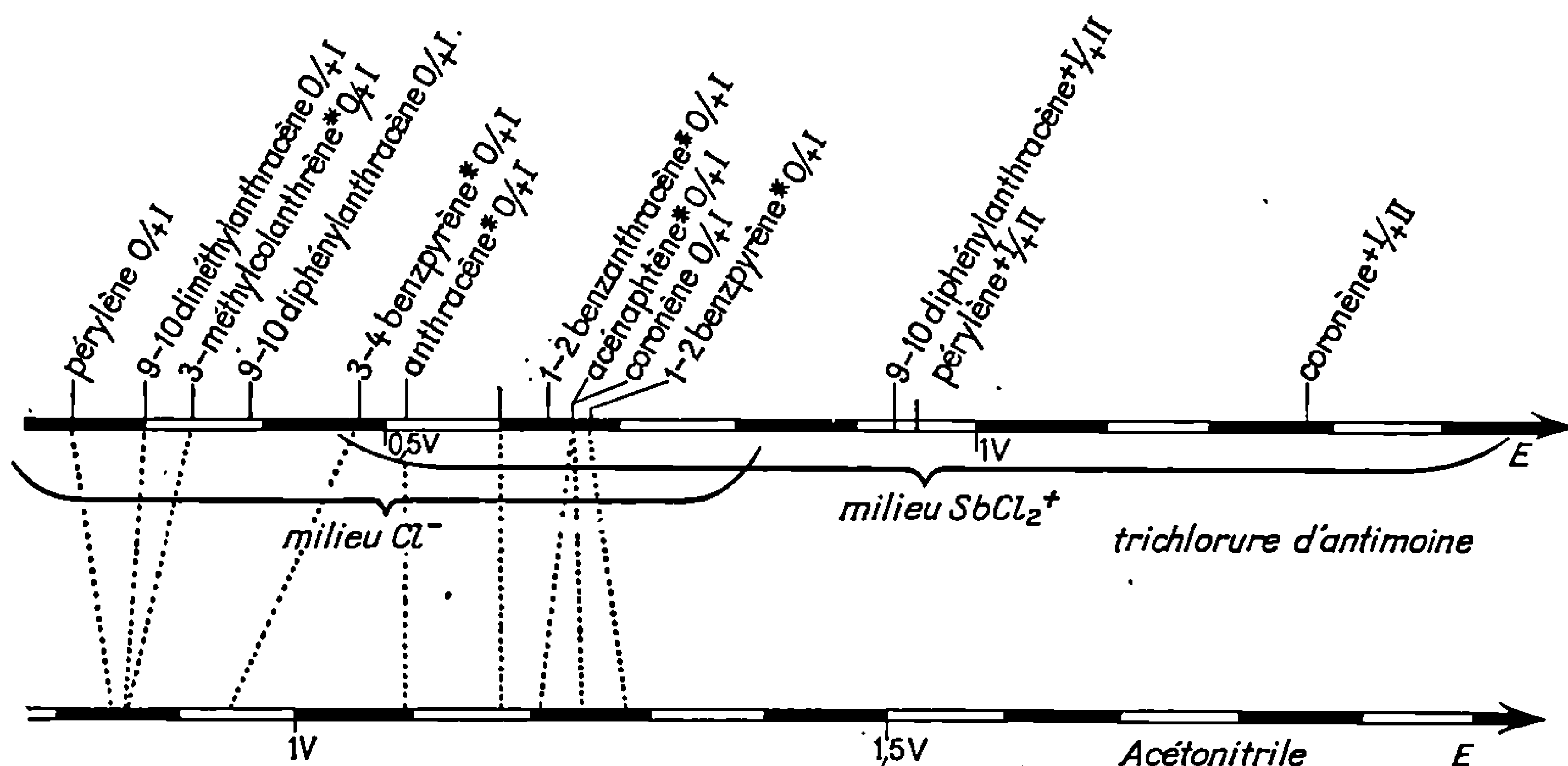


Fig. 1. — Comparaison des échelles de potentiels dans le trichlorure d'antimoine et l'acétonitrile.

Les points représentatifs de l'anthracène ont été placés, par convention, sur une verticale. Les composés dont le radical cation Ar^+ n'est pas stable sont marqués d'un astérisque. L'origine des potentiels est dans l'acétonitrile le potentiel du système Ag^+ 0,1 M/Ag ↓ et dans le trichlorure d'antimoine celui du système $SbCl_4^-$ saturé/Sb ↓.

lorsque la concentration en ions Cl^- diminue. Les hydrocarbures dont le potentiel d'oxydation est inférieur à 0,5 V sont oxydés par Sb (+III) en radicaux cations Ar^+.

Le potentiel normal apparent du système Sb (+V)/Sb (+III) augmente lorsque la concentration en ions Cl^- diminue, le solvant devient donc moins facilement oxydable; des oxydations impossibles à réaliser en milieu Cl^- peuvent alors être effectuées. Les courbes voltampérométriques montrent que le radical cation Ar^+ peut être oxydé; cette oxydation met en jeu un électron, le potentiel de demi-vague anodique est indépendant de la concentration des ions $SbCl_2^+$, la réaction électrochimique est rapide. Dans le cas du pérylène, le composé obtenu après une coulométrie effectuée à 1,1 V ne présente plus de propriétés paramagnétiques.

La réaction électrochimique est la suivante :



$$Ar^{+} \rightarrow Ar^{2+} + e.$$

L'existence de ce degré d'oxydation + II a déjà été remarquée ([8]). Pour la plupart des composés étudiés, le cation Ar^{2+} ne peut exister en milieu chlorure, il est alors réduit à l'état Ar^{+} par Sb(+III). L'ensemble des résultats est représenté sur les figures 1 et 2 sous forme de diagramme potentiel-p Cl.

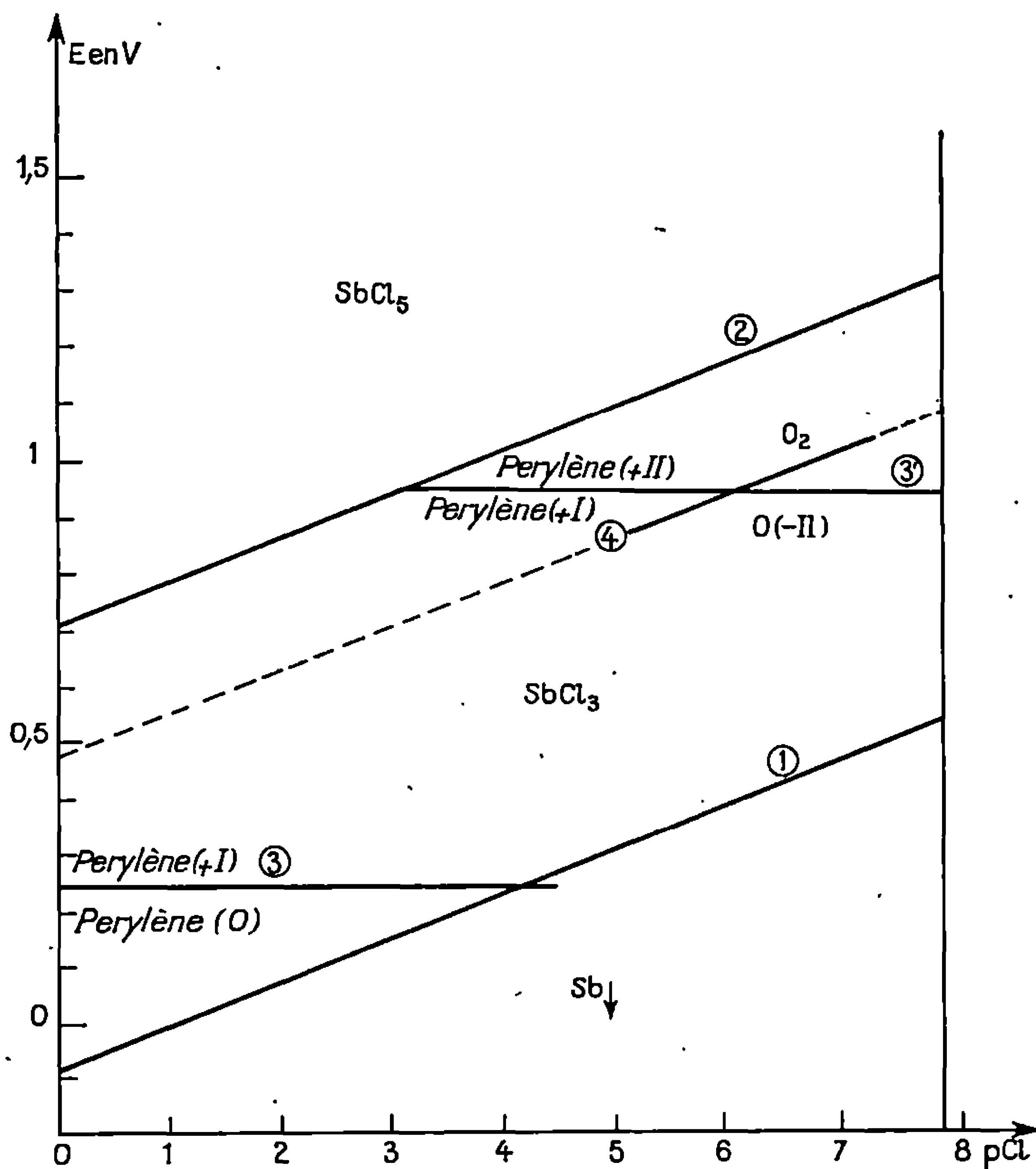


Fig. 2. — Diagramme potentiel-pCl.

L'origine des potentiels est le potentiel du système $SbCl_2^+$ saturé/Sb↓. La concentration des espèces en solution est 10^{-2} M.

Courbe 1 : Limitation par les propriétés réductrices du solvant.

» 2 : Limitation par les propriétés oxydantes du solvant.

Courbes 3 et 3′ : Système pérylène/pérylène (+ I) et pérylène (+ I)/pérylène (+ II).

» 4 : Système de l'oxygène en solution saturée sous 1 atm.

Rôle de l'oxygène. — L'étude du système pérylène + I/pérylène + II a permis de préciser le potentiel normal apparent du système oxydo-réducteur de l'oxygène. Celui-ci a été calculé à partir des variations du rapport des concentrations de pérylène + I et pérylène + II à l'équilibre, en fonction de la teneur en $SbCl_2^+$. Les valeurs obtenues ont permis de tracer la partie en trait plein de la courbe 4 (*fig.* 2). La partie de la courbe tracée en pointillé est une extrapolation.

Outre les propriétés oxydoréductrices citées ici, ces hydrocarbures présentent une certaine affinité pour le proton H^+ dont une application actuellement en cours d'étude pourrait être le dosage de l'acide chlorhydrique dissous et par extension le dosage de l'eau.

MM. Saveant et Andrieux ont effectué le tracé et l'interprétation des spectres de résonance paramagnétique électronique.

(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) J. R. Atkinson, T. P. Jones et E. C. Baughan, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5808.
([2]) J. Gerbier, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 444.
([3]) M. S. Frant et R. Eiss, 1963, d'après F. Gutman et Lyons, *Organic semi-conduciors*, Wiley and Sons, 1967, réf. 1360, p. 806.
([4]) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1323.
([5]) J. M. Loveland et G. R. Dimeler, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1196.
([6]) E. S. Pysh et W. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2124.
([7]) J. Phelps, K. S. V. Santhanam et A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1752.
([8]) J. Perichon et R. Buvet, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 1282.
([9]) D. Bauer et Ph. Texier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 602.

(Laboratoire de Chimie analytique,
École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

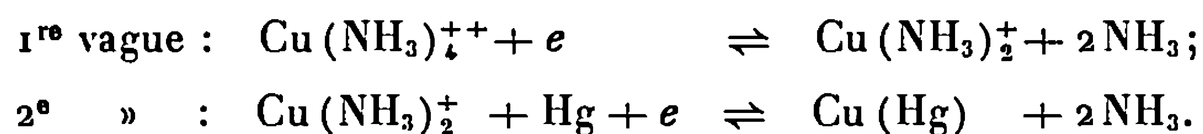
ÉLECTROCHIMIE. — *Mécanisme de décharge du cuivre sur électrode à goutte de mercure en milieu ammoniacal.* Note (*) de Mme **Martine Fournier** et Mlle **Marguerite Quintin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les deux décharges successives du cuivre en milieu ammoniacal ont été étudiées à différentes températures par polarographie. Le calcul des ordres de réaction électrochimique par rapport aux divers constituants montre que ces décharges ont lieu chacune en deux étapes : une réaction chimique suivie de la réaction de transfert de charge; celle-ci a lieu entre deux complexes dans le cas de la première décharge; elle est la décharge directe des ions cuivreux dans le cas de la deuxième. Les énergies d'activation mises en jeu sont respectivement de 7 et de 3,1 kcal.

La décharge du cuivre a été étudiée en solution de nitrate de potassium dans lequel les ions cuivriques sont simplement hydratés ([1]). Afin de lui comparer les décharges à partir d'électrolytes formant avec le cuivre des ions complexes, le travail qui fait l'objet de la présente Note a porté sur le milieu ammoniacal.

Le mécanisme de la décharge et l'énergie d'activation correspondante ont été déterminés au moyen de la méthode polarographique comme dans le précédent travail ([1]), les conditions expérimentales étant les mêmes et l'exploitation des résultats expérimentaux étant effectuée de la même façon.

En milieu ammoniacal (mélanges équimoléculaires de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque), le cuivre se décharge en deux vagues polarographiques successives, le processus mis en jeu au cours de chacune de ces vagues étant réversible. Les variations des deux potentiels de demi-vague en fonction de la concentration en ions ammonium permet d'établir les deux réactions globales correspondantes ([2]) :



1re vague : $Cu(NH_3)_4^{++} + e \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{+} + 2NH_3$;

2e » : $Cu(NH_3)_2^{+} + Hg + e \rightleftharpoons Cu(Hg) + 2NH_3$.

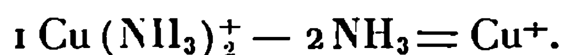
Afin d'établir, selon la méthode de Vetter ([3]), la formule de l'ion qui participe à la réaction de transfert de charge déterminant la vitesse du processus global, on a mesuré les ordres de réaction électrochimique par rapport aux différents constituants. Pour chacune des deux décharges, dans le domaine de température allant de 10 à 60°C et des concentrations en ions ammonium de 0,1 à 2 M, les ordres de réaction cathodique sont +1 par rapport au cuivre, — 2 par rapport aux ions ammonium et 0 par

rapport aux ions OH^- (*fig.* 1). Par conséquent l'espèce qui participe au premier transfert de charge est :



$$1\,Cu(NH_3)_4^{++} - 2\,NH_3 = Cu(NH_3)_2^{++}$$

et celle qui participe au deuxième transfert de charge est :



$$1\,Cu(NH_3)_2^{+} - 2\,NH_3 = Cu^{+}.$$

Autrement dit, lors de la première vague, le complexe cuivrique à $4\,NH_3$ existant en solution perd d'abord $2\,NH_3$, puis la réaction de transfert

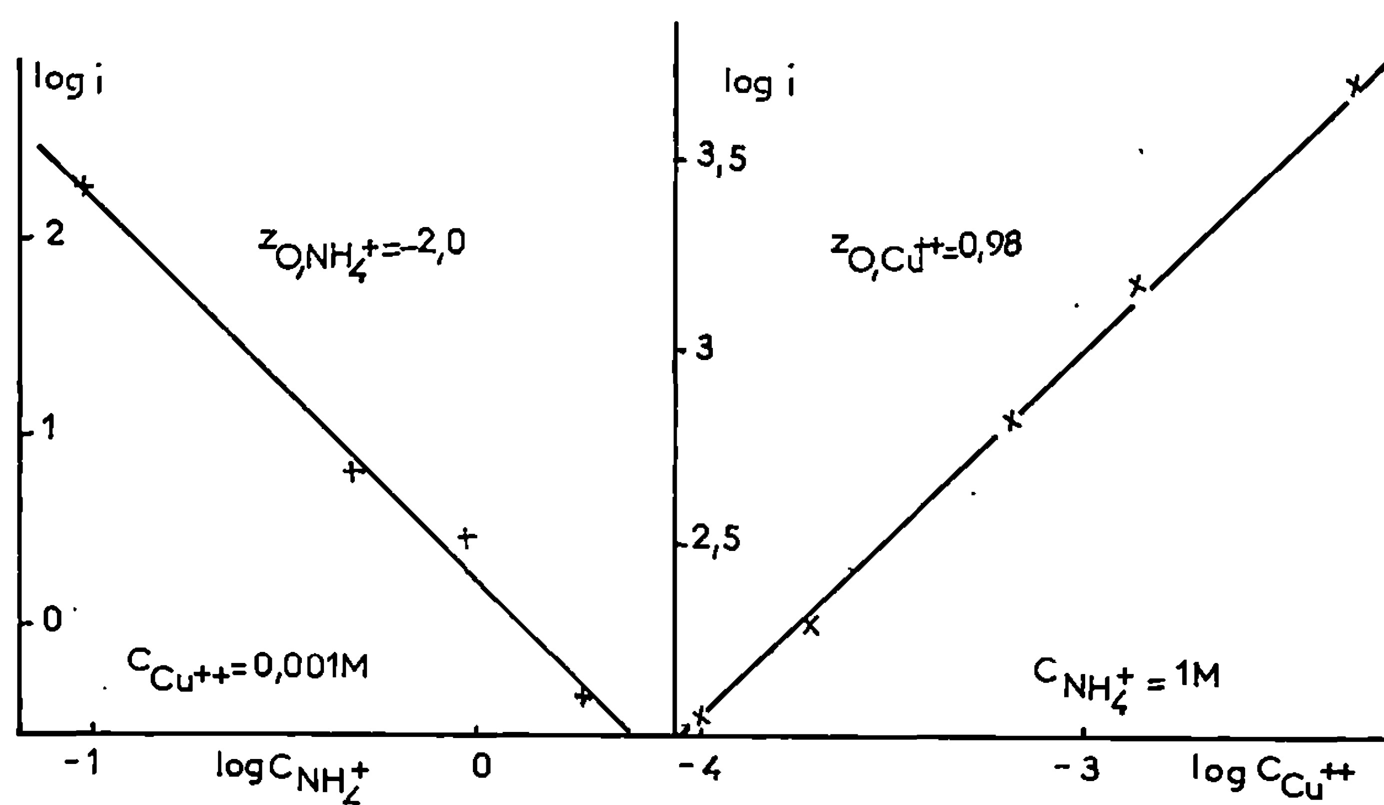


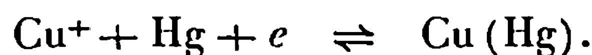
Fig. 1. — Détermination des ordres de réaction cathodique z_{0,NH_4^+} et $z_{0,Cu^{++}}$ de la première décharge du cuivre en milieu ammoniacal ($t = 20°C$, $E = -0,15$ V p. r. E. C. S.).

de charge a lieu entre deux ions complexes sans que les ions cuivriques interviennent directement :



$$Cu(NH_3)_2^{++} + e \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{+}.$$

Lors de la deuxième vague, ce complexe cuivreux perd d'abord $2\,NH_3$ et ensuite les ions cuivreux se déchargent suivant :



$$Cu^{+} + Hg + e \rightleftharpoons Cu(Hg).$$

L'énergie d'activation à surtension nulle a été déterminée pour ces deux processus à partir du coefficient de température du courant d'échange apparent (*fig.* 2). Pour une concentration en nitrate de cuivre égale à 0,001 M et des concentrations en ions ammonium comprises entre 0,1 et 2 M, les valeurs trouvées sont de 7 ± 1 kcal pour la première décharge

et de 3,1 ± 0,5 kcal pour la deuxième. Cette dernière valeur est admissible comparée à celle de 5 ± 1 kcal indiquée par Randles et Somerton ([4]).

On peut comparer le mécanisme de la deuxième décharge et l'énergie d'activation correspondante avec les résultats de l'étude effectuée en milieu de nitrate de potassium ([1]), suivant laquelle la décharge des ions cuivriques hydratés nécessite une énergie d'activation inférieure à 1 kcal. De cette comparaison, il résulte que l'énergie d'activation de 3,1 kcal mise en jeu lors de la deuxième décharge en milieu ammoniacal sert essentiellement à l'arrachement des deux molécules d'ammoniac au complexe cuivreux, tandis que la déshydratation des ions cuivriques ne nécessite qu'une très

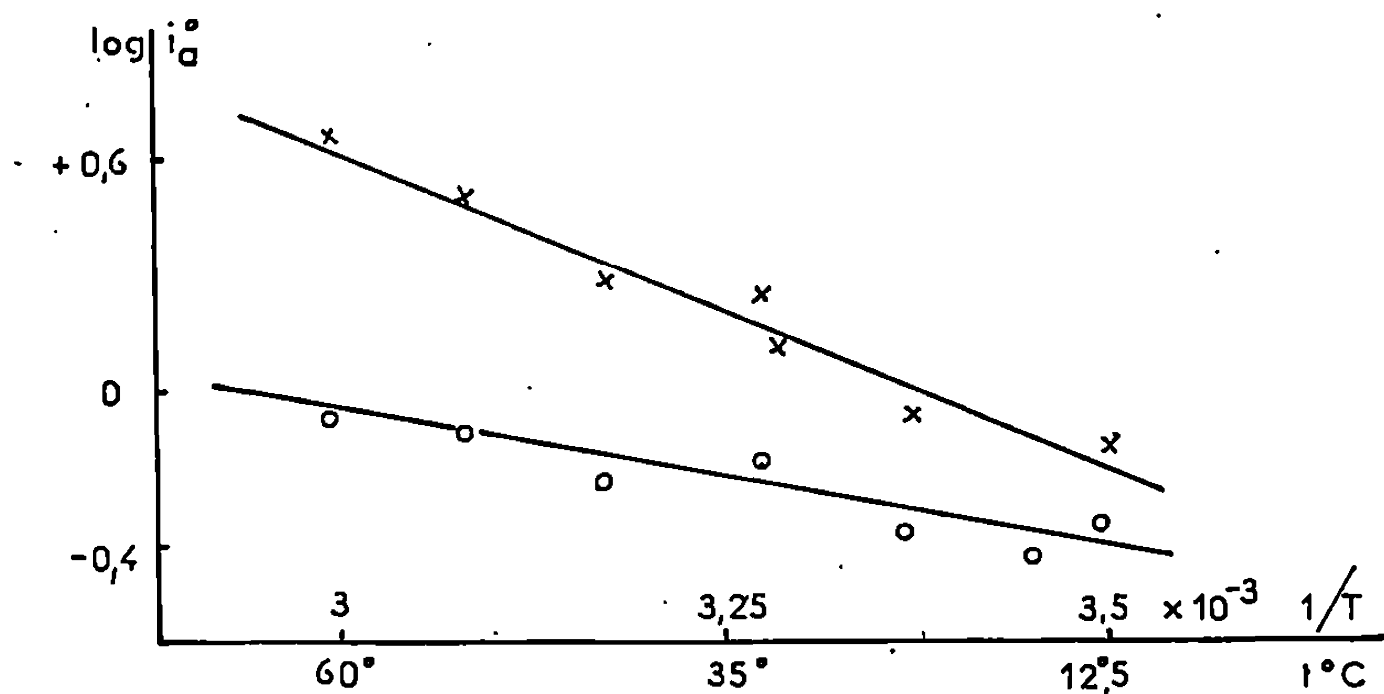


Fig. 2. — Détermination de l'énergie d'activation en solution 0,5 M en $NH_4Cl + NH_4OH$.
Concentration en $Cu(NO_3)_2$ 0,001 M.
Première vague polarographique : ×;
Deuxième » » : O.

faible énergie, ce qui est logique puisque les ions cuivreux et cuivriques sont liés moins fortement aux molécules d'eau qu'aux molécules d'ammoniac ([5]).

Si l'on compare alors les deux processus en milieu ammoniacal, on est conduit à supposer que l'énergie d'activation de 7 kcal mise en jeu lors de la première vague se partage à peu près également entre l'enlèvement de 2 NH_3 au complexe cuivrique initial et le transfert de charge entre les deux complexes à 2 NH_3.

On peut donc conclure qu'en milieu ammoniacal les deux décharges successives du cuivre comprennent chacune une réaction chimique précédant l'étape déterminante qui est le transfert de charge. La première décharge met en jeu une énergie d'activation de 7 kcal correspondant d'une part à la réaction d'enlèvement de 2 NH_3 au complexe cuivrique initial, d'autre part au passage du complexe cuivrique ainsi formé à un complexe cuivreux,

Cette énergie d'activation est nettement supérieure à celle de la deuxième décharge qui correspond à l'enlèvement de 2 NH_3 au complexe cuivreux et à la décharge des ions cuivreux.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) M. Fournier et M. Quintin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 750.

(2) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, 2e éd., Interscience Pub., New-York, 1952, p. 228.

(3) K. J. Vetter, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, E. Yeager, John Wiley, New-York, 1961, p. 47.

(4) J. E. B. Randles et K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 951.

(5) J. C. Bailar, *The Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold Pub., New-York, 1956, p. 122.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Paris,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e
et *École Nationale Supérieure de Chimie de Paris*,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude, par résonance magnétique du proton à haute résolution, de la mobilité du plastifiant dans les gels nitrocelluloses-nitroglycérine.* Note (*) de MM. **Jacques Dubar**, **Gérard Mavel** et Mme **Raymonde Mańkowski-Favelier**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue de poursuivre l'étude de la plastification de films de nitrocelluloses par la nitroglycérine, on a mesuré la mobilité de cette dernière par résonance du proton, à diverses températures. Les résultats permettent d'estimer l'enthalpie d'activation de la mobilisation du plastifiant. On en discute la signification.

L'un de nous a déjà présenté [(1), (2)] deux méthodes thermodynamiques permettant l'étude de la solvatation de la nitrocellulose par la nitroglycérine. On pouvait remarquer en particulier, par l'estimation de l'activité (1), une forte solvatation spécifique pour des fractions volumiques

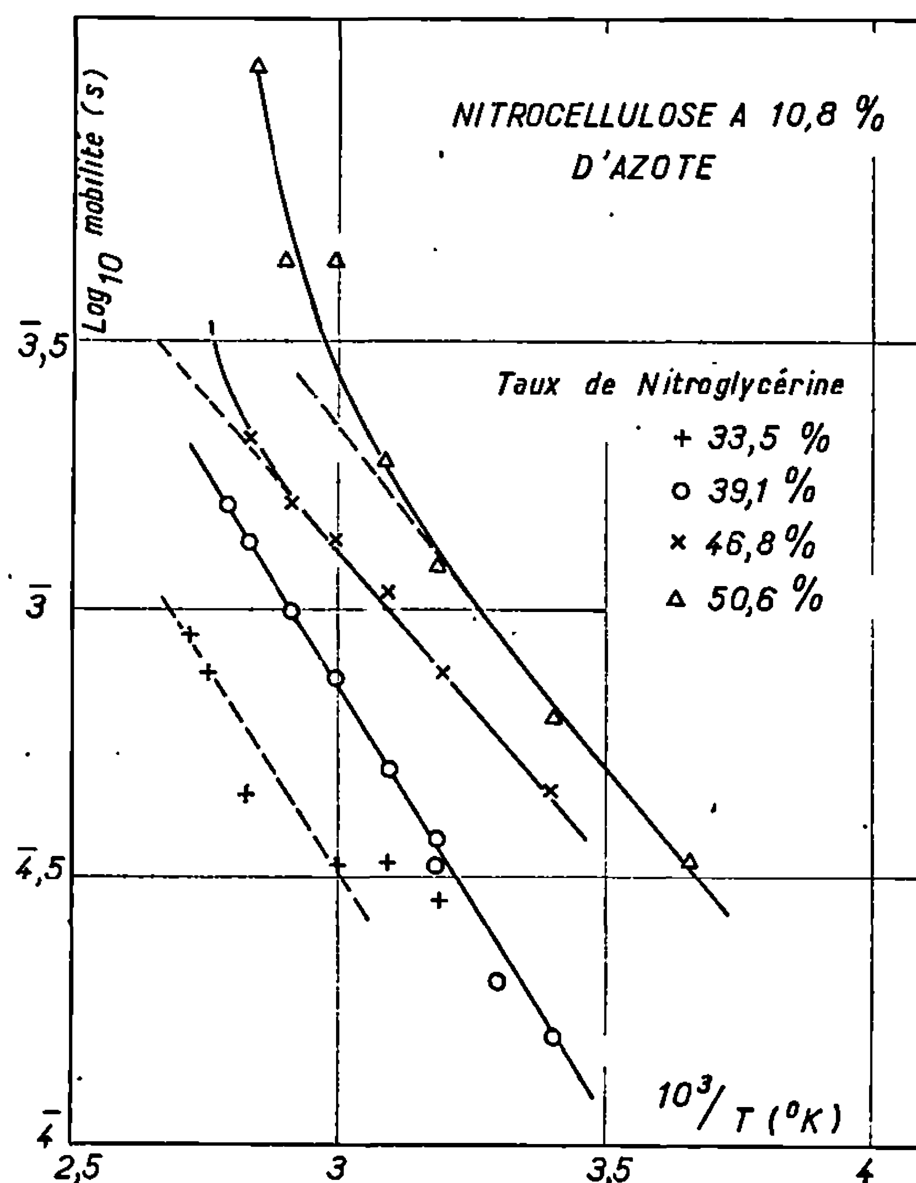


Fig. 1.

inférieures à 0,3 environ. Par contre, on a pu observer dans certains cas (taux de nitroglycérine supérieur à 60 %) une *démixtion* spontanée (ou sous une légère pression). Nous avons pensé mettre en évidence cette « mobilité » du plastifiant, variable avec la concentration et la température, par résonance magnétique du proton à *haute résolution.* On sait en effet (3)

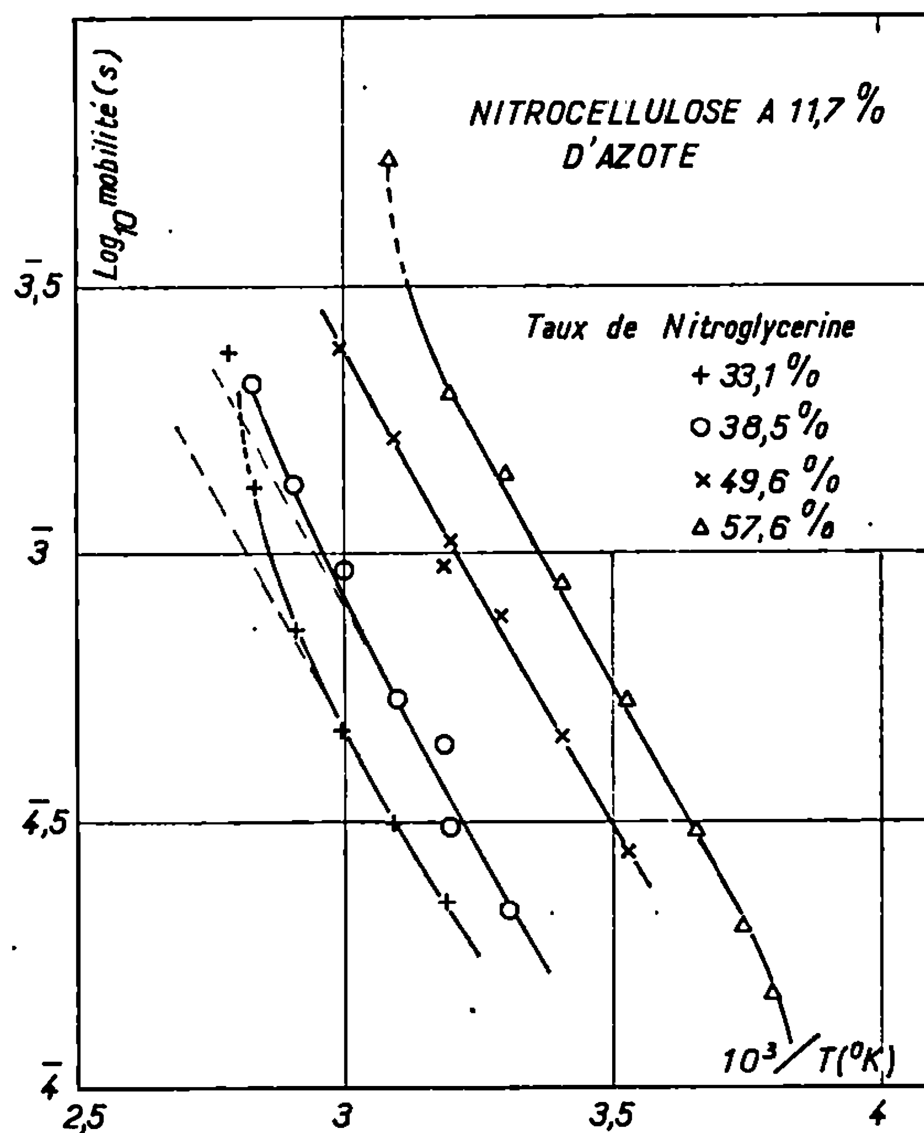


Fig. 2.

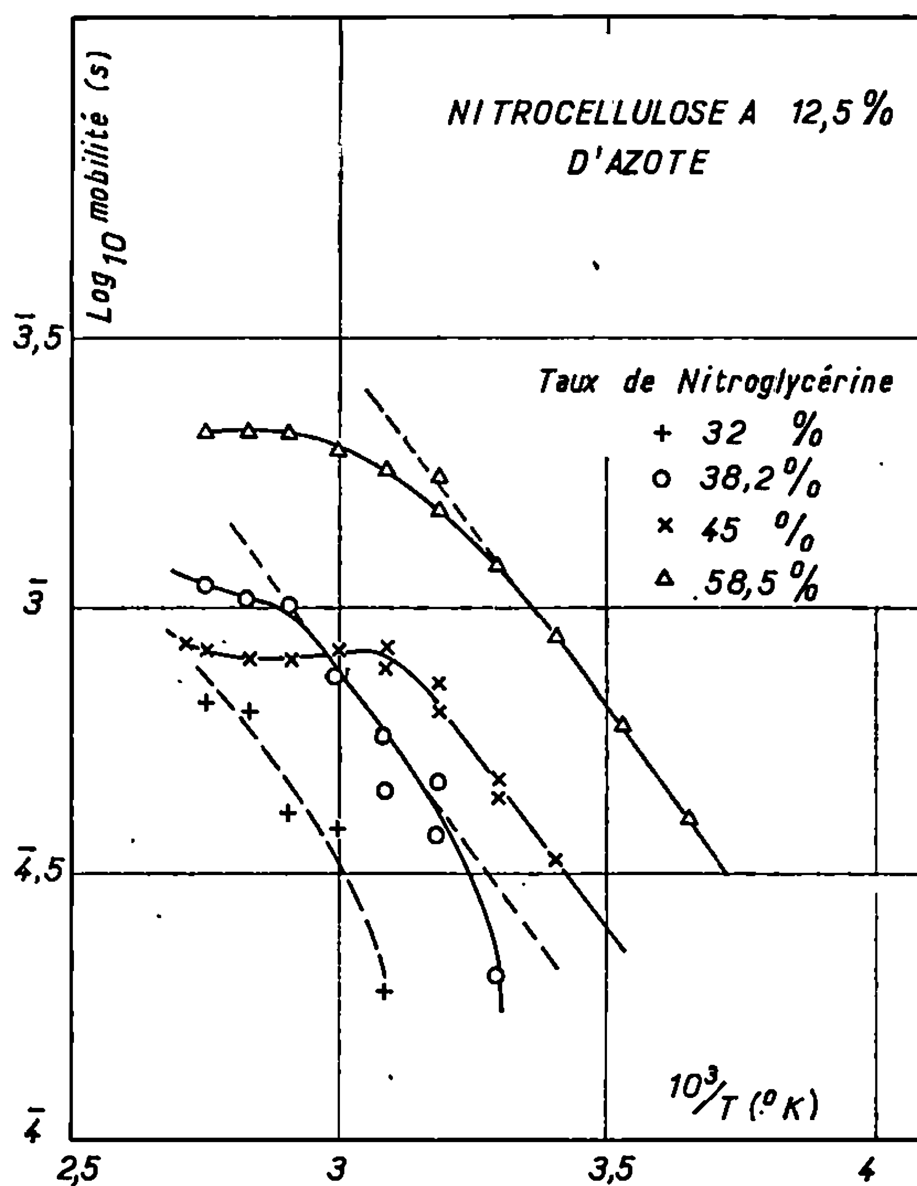


Fig. 3.

que la largeur de raie d'absorption est proportionnelle au temps de corrélation du mouvement des molécules et constitue donc une mesure inverse de la « mobilité ».

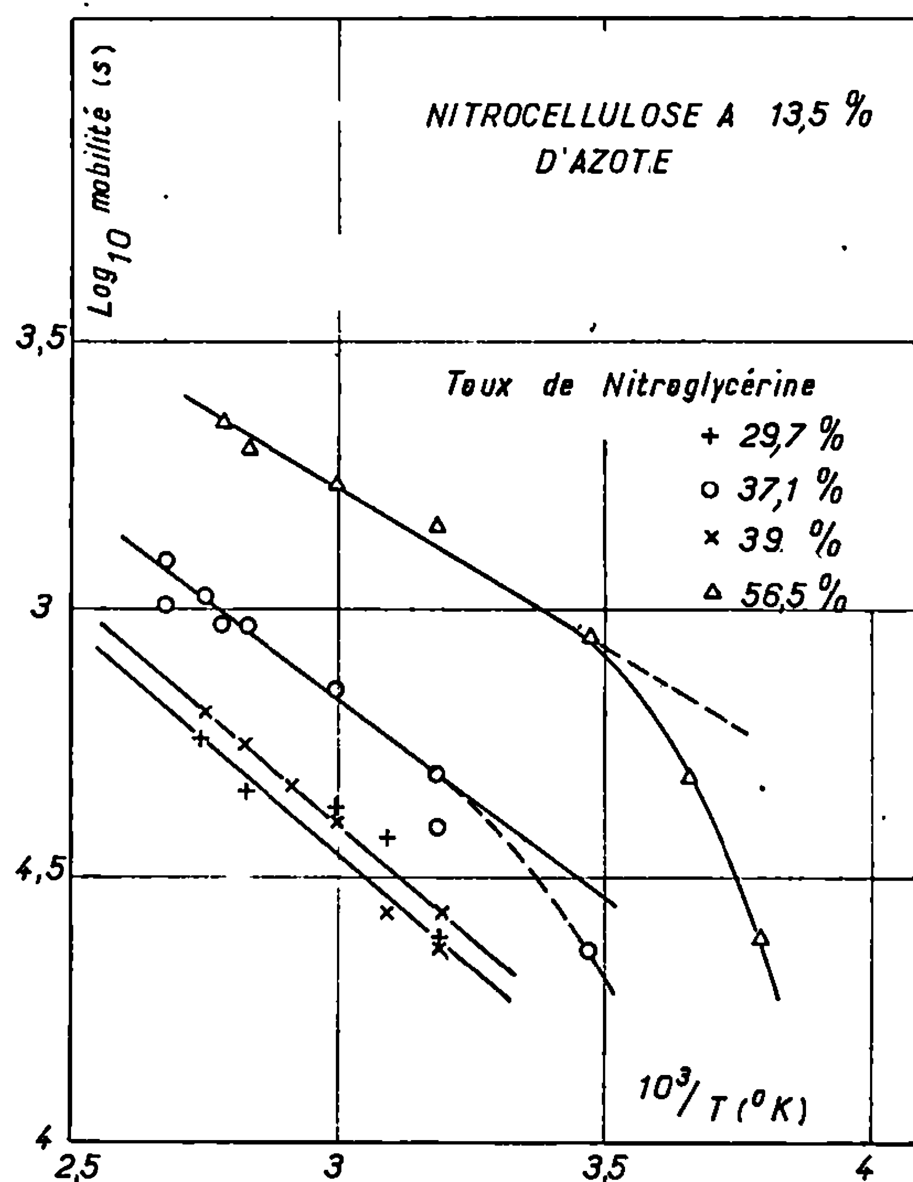


Fig. 4.

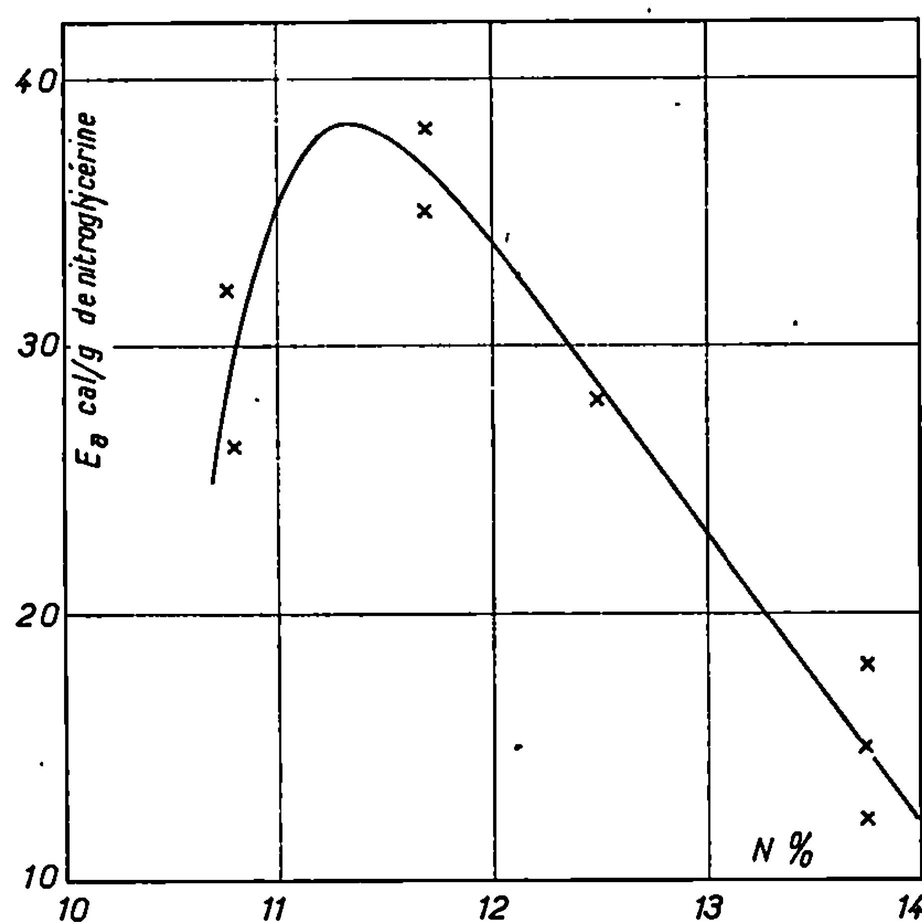


Fig. 5.

Nous avons mesuré cette dernière à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer » R 10 (fréquence de résonance du proton : 60 MHz), muni d'une sonde à température variable, sur des films « amorphes » de nitrocellulose plastifiée par la nitroglycérine. La préparation en a été décrite précédemment ([1]). Les résultats pour quatre taux d'azote différents et pour divers taux de nitroglycérine, sont donnés dans les figures 1 à 4 qui

représentent le logarithme *ordinaire* de la mobilité en fonction de l'inverse de la température absolue. Selon les échantillons, on constate l'existence :

— d'une branche basse température correspondant à la « vitrification » du gel;

— d'une partie rectiligne, aux températures moyennes, correspondant à un processus activé de mobilisation de la nitroglycérine fixée par la nitrocellulose. En appliquant une formule du type Arrhenius, on peut calculer l'énergie d'activation correspondante : elle dépend peu du taux de nitroglycérine, mais fortement du taux d'azote de la nitrocellulose (*fig.* 5);

— d'une branche haute température qui, pour les nitrocelluloses à 10,8 et 11,7 % de taux d'azote correspondrait à une quasi démixtion. On a constaté effectivement une démixtion spontanée à température ordinaire, dans le cas d'une nitrocellulose à 10,8 % d'azote, comportant environ 65 % de nitroglycérine; pour la nitrocellulose à 12,5 %, il y aurait au contraire redissolution de la nitroglycérine.

On note que les températures limitant ces trois domaines dépendent nettement du taux d'azote pour un taux de nitroglycérine donné : la vitrification d'un côté, la mobilisation de l'autre se produisent à des températures d'autant plus élevées que le taux d'azote est plus fort, ce qui est en accord avec les observations faites sur les activités thermodynamiques [1].

La présentation et la discussion détaillées de ces observations feront l'objet d'un prochain Mémoire [4].

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. Dubar, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1532.
(2) J. Dubar, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 187.
(3) N. Bloembergen, E. M. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.
(4) J. Dubar et G. Mavel, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Institut National de Recherche chimique appliquée et Service des Poudres, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

CHIMIE COLLOÏDALE. — *Essai d'interprétation des résultats de mesures d'absorption ultrasonore par des solutions aqueuses d'amphiphiles ioniques.* Note (*) de MM. **Raoul Zana** et **Jacques Lang**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On présente un calcul simplifié de l'absorption ultrasonore par des solutions aqueuses d'amphiphiles ioniques, basé sur la réaction de micellisation $nA \rightleftharpoons A_n$. Les formules obtenues permettent de rendre compte qualitativement des résultats expérimentaux.

Des mesures récentes d'absorption ultrasonore par des solutions d'amphiphiles ont mis en évidence l'existence de processus de relaxation dans ces solutions [(1), (2), (3)] et ont montré que les paramètres conditionnant l'absorption sont la concentration a de l'amphiphile [(1), (2), (3)] et le nombre micellaire n, nombre de chaînes paraffiniques par micelle [(2), (3)]. Les processus de relaxation observés indiquent vraisemblablement la présence, au sein des solutions d'amphiphiles, d'équilibres chimiques qui sont perturbés par le passage de l'onde ultrasonore. Le but de cette Note est de présenter un mécanisme simple à partir duquel, par application de formules classiques, on peut déduire une expression de l'absorption ultrasonore qui rend compte qualitativement des résultats expérimentaux.

Les micelles présentes dans les solutions d'amphiphiles sont des édifices dynamiques. Elles donnent lieu à différents équilibres chimiques dont les plus importants sont : (1) les réactions d'association et de dissociation contre-ions-micelles et (2) les réactions de formation et de destruction des micelles.

Les réactions du type (1) sont à éliminer car elles conduisent à prévoir des absorptions ultrasonores dépendant surtout de la nature du contre-ion et seulement peu du nombre micellaire, à l'opposé de ce qui a été observé expérimentalement [(2), (3)].

Les réactions du type (2) sont vraisemblablement le résultat d'une série de réactions bimoléculaires telle que $A_j + A \rightleftharpoons A_{j+1}$ où A_j et A_{j+1} sont des agrégats formés respectivement de j et $j+1$ molécules de l'amphiphile A. On pourrait penser qu'un tel système d'équilibres successifs est caractérisé par une série de temps de relaxation alors qu'expérimentalement un seul temps de relaxation a été observé pour chaque solution d'amphiphile étudiée (3). Cependant Andreae et coll. (4) ont montré à l'aide d'un computeur qu'un système analogue d'équilibres successifs relaxe avec un temps de relaxation unique.

Pour la théorie simplifiée que nous allons développer maintenant on suppose que l'absorption ultrasonore pour les solutions d'amphiphiles

est due à la réaction de micellisation écrite globalement :



$$nA \underset{k_D}{\overset{k_F}{\rightleftharpoons}} A_n. \tag{1}$$

Un modèle aussi simple se montrera sans doute insuffisant pour une analyse quantitative des résultats; mais comme nous allons le voir il rend compte qualitativement des résultats expérimentaux obtenus à ce jour.

Calculons le temps de relaxation τ et l'absorption ultrasonore associés à l'équilibre (1). On provoque une perturbation infiniment petite de cet équilibre. On peut alors écrire en supposant les constantes de vitesses k_F et k_D indépendantes des concentrations et en confondant activités et concentrations

$$K = \frac{k_F}{k_D} = \frac{\bar{A}_n}{\bar{A}^n}. \tag{2}$$

$$\frac{dA_n}{dt} = -\frac{A_n - \bar{A}_n}{\tau} = k_F A^n - k_D A_n, \tag{3}$$

K est la constante de la loi d'action de masse pour l'équilibre (1), A_n et A sont les concentrations instantanées, $\bar{A}_n$ et $\bar{A}$ sont les concentrations à l'équilibre. Nous supposerons, comme il est habituel de le faire ([5]), que $\bar{A}$ est égal à la concentration critique de micellisation lorsque n est suffisamment grand. Du fait de la réaction équilibrée (1) :

$$A_n - \bar{A}_n = -\frac{A - \bar{A}}{n}. \tag{4}$$

On obtient alors à partir de (2), (3) et (4) les expressions suivantes de τ^{-1} :

$$\tau^{-1} = k_D + \frac{k_F n^2 \bar{A}_n}{\bar{A}} = k_D \left[1 + \frac{n(a - \bar{A})}{\bar{A}} \right], \tag{5}$$

où $a = \bar{A} + n\bar{A}_n$ est la concentration totale de l'amphiphile.

Pour le calcul de l'absorption ultrasonore on suppose une perturbation harmonique de l'équilibre (1). Les variations de A_n, A, k_F et k_D s'écrivent alors

$$\begin{cases} A_n = \bar{A}_n + dx \exp i\omega t & \text{et} \quad k_F = \bar{k}_F + dk_F \exp i\omega t, \\ A = \bar{A} - n\,dx \exp i\omega t & \text{et} \quad k_D = \bar{k}_D + dk_D \exp i\omega t. \end{cases} \tag{6}$$

En reportant dans (3) on obtient une expression de dx que l'on transforme en tenant compte de (2) et de la relation $d \operatorname{Log} K/dp = -\Delta V/RT$ où ΔV est le changement de volume qui accompagne la formation ou la décomposition d'une molécule-gramme de micelle, p est la pression, T la température et $R = 8{,}32.10^7$ C. G. S. On a finalement

$$\frac{dx}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}\frac{\bar{A}}{n^2}\frac{X}{X + \frac{1}{n}}\frac{1}{1 + i\omega t}, \tag{7}$$

avec

(8) $$X = \frac{a - \bar{A}}{\bar{A}}.$$

Or la compressibilité chimique K_R est reliée à la compressibilité complexe K^* et à dx/dp par ([6]) :

(9) $$K^* = \frac{K_R}{1 + i\omega t} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right) \neq -\Delta V \frac{dx}{dp},$$

d'où

(10) $$K_R = \frac{1}{RT}\left(\frac{\Delta V}{n}\right)^2 \bar{A} \frac{X}{X + \frac{1}{n}}.$$

Selon Manes ([7]), la relation entre K_R et l'absorption par longueur d'onde $\mu = \alpha v/N$ (où α, v et N sont respectivement le coefficient d'absorption, la vitesse de propagation et la fréquence ultrasonore) s'écrit

(11) $$\mu = \frac{\alpha v}{N} = \frac{2\pi^2 \rho v^2 K_R N \tau}{1 + 4\pi^2 N^2 \tau^2},$$

où ρ est la densité de la solution. On en déduit, en tenant compte de (5), (8), (10) et (11) :

(12) $$\frac{\alpha}{N^2} = \frac{2\pi^2 \rho v}{RT}\left(\frac{\Delta V}{n}\right)^2 \frac{n \bar{k}_D \bar{A} X}{4\pi^2 N^2 + n^2 \bar{k}_D^2 \left(X + \frac{1}{n}\right)^2}.$$

Remarquons que, comme il s'agit de solutions aqueuses on peut, dans (12), remplacer ΔV par ΔV_0, différence entre les volumes molaires partiels des deux membres de la réaction (1) ce qui revient à négliger la contribution enthalpique à ΔV ([6]).

Comparaison avec l'expérience :

1. L'équation (5) prévoit une augmentation de τ^{-1} avec a. Cette prévision a été vérifiée expérimentalement pour l'octanoate de potassium et les décanoates de sodium et de potassium ([3]).

2. Il est facile de montrer, à partir de (12), que la courbe $\alpha/N^2 = f(X)$ doit présenter un maximum pour

$$X_M = \frac{a_M - \bar{A}}{\bar{A}} = \frac{\left(\frac{1 + 4\pi^2 N^2}{k_D^2}\right)^{\frac{1}{2}}}{n}$$

et que ce maximum se déplace vers les hautes concentrations lorsque la fréquence augmente. L'existence d'un maximum a été vérifiée pour l'octanoate de potassium à 3,5 et 5,04 MHz, pour les décanoates de sodium et de potassium aux mêmes fréquences, et pour le chlorure de lauryl pyridinium [([2]), ([3])]. Le déplacement du maximum avec la fréquence a été observé pour les trois premiers amphiphiles ([3]). Enfin les résultats de

Yasunaga (1) pour le dodécylsulfate de sodium montrent également la présence d'un maximum se déplaçant vers les fortes concentrations lorsque la fréquence augmente.

Conclusions. — En dépit du modèle particulièrement simple sur lequel il est fondé, ce calcul rend compte des résultats expérimentaux et montre l'intérêt des mesures d'absorption pour l'étude de la cinétique des équilibres chimiques existant dans les solutions micellaires.

(*) Séance du 8 avril 1968.
(1) T. Yasunaga, H. Oguri et M. Miura, *J. Col. Science*, 23, 1967, p. 352.
(2) R. Zana et J. Lang, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 893.
(3) R. Zana, J. Lang et R. Graber, Résultats non encore publiés.
(4) J. Andreae, P. Edmonds et J. Mc Kellar, *Acustica*, 15, 1965, p. 74.
(5) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi et T. Isemura, *Colloidal Surfactants*, Academy Press, 1963.
(6) K. Tamm, *Dispersion and absorption of sound by molecular processes*, Academy Press, 1963, p. 187-189.
(7) M. Manes, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1791.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Remarque sur le calcul des énergies des deux premières transitions singulet-singulet dans les hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de MM. **Pierre Yvan** et **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les premiers niveaux d'énergie excités des hydrocarbures polybenzéniques (α, p, β et β' dans la nomenclature de Clar) sont les mieux connus et, dans le cas de la photochimie, ce sont les deux premiers singulets qui sont les plus importants. C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir une valeur satisfaisante des longueurs d'onde de ces deux transitions à partir d'un calcul aussi simple que possible : utilisation de la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople (1) complétée par une interaction de configurations minimale.

En nous inspirant d'un travail de M. J. S. Dewar et H. C. Longuet-Higgins (2) nous nous sommes limités aux cinq premières configurations monoexcitées, qui sont suffisantes pour lever la première dégénérescence et donner naissance aux bandes α et β. Le fait qu'on néglige ainsi une grande partie des effets de corrélation électronique conduit à des résultats peu satisfaisants (*voir* tableau I) si l'on n'apporte aucune correction à cette méthode.

Pour compenser ces pertes de corrélation, on peut agir sur le calcul des intégrales de répulsion électronique :

$$\gamma_{pq}=\int \psi_p^*(i)\,\psi_q^*(j)\,\frac{1}{r_{ij}}\,\psi_p(i)\,\psi_q(j)\,d\tau=\gamma(r_{pq}) \qquad (1)$$

(en appelant r_{pq} la distance entre les atomes p et q et r_{ij} celle entre les électrons i et j). En effet, J. Koutecky (3) a établi la règle suivante : « Pour une molécule donnée, les effets de corrélation sont d'autant plus prononcés que les intégrales $\gamma(r_{pq})$ sont des fonctions plus rapidement décroissantes de la distance interatomique ».

TABLEAU I.

Bande.	Énergies d'excitation (eV) obtenues en utilisant les intégrales atomiques calculées à l'aide de: la formule de Pariser et Parr.	la formule de Mataga et Nishimoto.	la formule (3).	Valeurs expérimentales (eV) (*).
α	4,42	4,25	4,06	3,97
p	4,36	4,43	4,37	4,28
β	6,20	5,74	5,18	5,64
β'	6,60	6,42	6,25	7,44

(*) Résultats tirés de M. B. Klevens et J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 470.

TABLEAU II.

Corps.	Assignation.	Énergie calculée (eV).	Énergie (*) mesurée (eV).	Erreur (%).
Naphtalène	α	4,06	3,97	2,3
	p	4,37	4,45	1,8
Anthracène	p	3,23	3,28	1,5
	α	3,62	–	–
Naphtacène	p	2,50	2,63	5
	α	3,15	–	–
Pentacène	p	2,05	2,13	4
	α	2,56	–	–
Phénanthrène	α	3,65	3,54	3
	p	4,05	4,09	1
3.4-benzophénanthrène	α	3,35	3,06	10
	p	3,82	3,62	5
Chrysène	α	3,47	3,17	10
	p	3,50	3,57	2
1.2-benzoanthracène	α	3,26	2,96	10
	p	3,31	3,17	4

(*) Résultats tirés de CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons* (Academic Press, 1964, London et New York, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg).

En appliquant cette règle au butadiène, ce même auteur a montré qu'effectivement, dans ce cas particulier, les résultats obtenus avec un nombre limité de configurations sont plus près de ceux qu'on obtient avec l'interaction de configurations complète, si l'on calcule les intégrales (1) en utilisant la formule hyperbolique de N. Mataga et K. Nishimoto ([4]) au lieu de celle de Pariser et Parr ([1]) (formule parabolique pour $r < 2{,}80$ Å, et approximation des sphères uniformément chargées au-delà).

Afin d'accentuer encore cet effet, nous avons envisagé d'utiliser une fonction plus rapidement décroissante que celle de N. Mataga et K. Nishimoto, qui soit évidemment égale à

$$\gamma_{pp} = I_p - A_p$$

pour $r_{pq} = 0$ (I_p et A_p étant respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome p pris dans l'état de valence considéré) et qui tende vers des valeurs équivalentes à celles des expressions ci-dessus en fin de domaine utile, c'est-à-dire vers 10 à 12 Å pour les molécules considérées ([5]). Nous sommes partis d'une fonction de la forme

$$(2) \qquad \gamma_{pq} = \gamma_{pp}\left[\frac{1}{(r+\lambda)^2} + \left(1 - \frac{1}{\lambda^2}\right)\right]$$

et nous avons déterminé λ empiriquement en comparant la courbe représentative avec celles des fonctions de Pariser-Parr et de Mataga-Nishimoto.

On obtient ainsi

$$\lambda = 1,11 \text{ Å},$$

ce qui donne

$$\gamma_{pq} = \gamma_{pp} \left[\frac{1}{(r + 1,11)^2} + 0,188 \right] \quad \text{(eV)} \tag{3}$$

(si r est mesuré en angströms et γ_{pp} en électron-volts).

Les calculs des transitions ont été effectués en prenant toutes les distances entre atomes de carbone voisins égales à 1,40 Å, le Z effectif à 3,25, le potentiel d'ionisation à 11,22 eV, l'affinité électronique à 0,69 eV (ce qui conduit à $\gamma_{pp} = 10,53$ eV) et l'intégrale de résonance β^{cc} à — 2,39 eV (les intégrales de pénétration sont négligées).

Le tableau I donne les résultats obtenus pour le spectre du naphtalène en utilisant successivement la formule de Pariser et Parr, celle de Mataga et Nishimoto, et la formule (3). On constate que la formule de Pariser et Parr conduit à une inversion des bandes α et p tandis que celle de Mataga et Nishimoto donne ces bandes dans l'ordre correct, mais avec une précision moindre que par la formule (3).

Dans le tableau II, nous avons fait figurer les résultats pour les bandes α et p de quelques molécules polybenzéniques et les valeurs expérimentales correspondantes. On constate ainsi que l'erreur ne dépasse pas 5 % dans le cas des acènes et 10 % dans celui des phènes.

On obtient donc un bon accord avec l'expérience, et ce avec d'autant moins de peine que la convergence des calculs du diagramme moléculaire est atteinte avec un nombre d'itérations nettement inférieur avec cette formule qu'avec les deux autres.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767; J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.

(2) J. A. Dewar et H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.* (London), A, 67, 1954, p. 795.

(3) M. le Professeur Koutecky a bien voulu nous communiquer les résultats de ses travaux avant publication.

(4) N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Physik Chem.* (Frankfurt), 13, 1957, p. 140.

(5) Au-delà de cette distance on pourra toujours raccorder cette fonction avec une autre tendant vers $1/r$ quand r tend vers l'infini, comme le font Pariser et Parr.

(*Laboratoire de Physique, Section Physique du Solide,*
École Polytechnique,
17, *rue Descartes, Paris,* 5e
et *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de l'amino-4 naphtoquinone-1.2 hémihydratée.* Note (*) de MM. **Serge Aimé**, **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse radiocristallographique de ce composé a été engagée dans le dessein de mettre en évidence une éventuelle tautomérie des formes amine et imine.

Le cristal est de symétrie monoclinique (axe d'allongement b). Le groupe spatial, les dimensions de maille déterminées respectivement sur rétigrammes de De Jong et clichés de Bragg ou diffractogrammes de poudre sont les suivants : groupe spatial $C\,2/c$; $a = 26{,}38 \pm 0{,}02$ Å; $b = 4{,}67 \pm 0{,}01$ Å; $c = 14{,}08 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 105^{\circ}10'$; nombre de molécules par maille : 8 pour 4 molécules d'eau.

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å²).
C (1)................	0,3647	0,4259	0,5548	2,5
C (2)................	0,4102	0,6231	0,5596	2,4
C (3)................	0,4332	0,6254	0,4815	2,4
C (4)................	0,4135	0,4573	0,3970	2,0
C (5)................	0,3496	0,0913	0,3042	2,2
C (6)................	0,3072	—0,0935	0,2994	3,1
C (7)................	0,2837	—0,1071	0,3765	3,2
C (8)................	0,3027	0,0626	0,4606	2,6
C (9)................	0,3448	0,2454	0,4655	2,1
C (10)................	0,3688	0,2597	0,3880	2,0
O (1)................	0,3444	0,4193	0,6220	3,8
O (2)................	0,4248	0,7799	0,6350	3,0
N (H_2)................	0,4348	0,4752	0,3220	2,5
W................	0,5000	—0,1295	0,2500	3,2

L'hypothèse de structure de départ a été retenue après étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Toutefois l'eau d'hydratation a été mise en évidence par fonction différence : elle se trouve en position particulière sur un axe binaire.

L'affinement des paramètres atomiques a été effectué par une méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M.-1620. Il a porté sur 933 facteurs de structure indépendants et conduit au facteur de reliabilité final de 0,10.

L'arrangement des molécules dans le cristal est caractérisé par l'existence de feuillets épais (100), reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals. A l'intérieur de ces feuillets les molécules sont très fortement liées les unes aux autres par des ponts hydrogène tels que

NH.. O = 2,83 Å, NH... W = 2,88 Å, WH... O = 2,75 Å

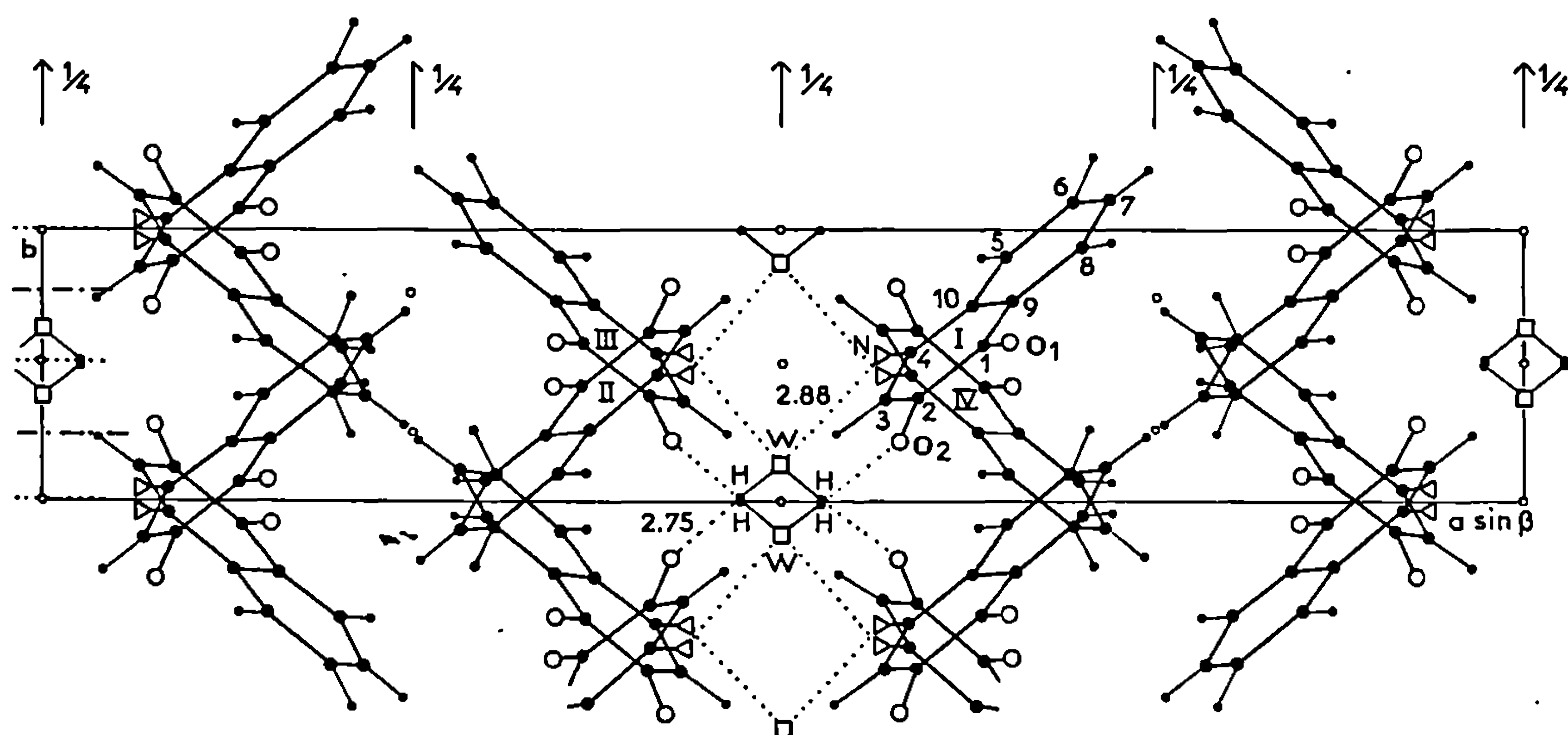


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à [001].

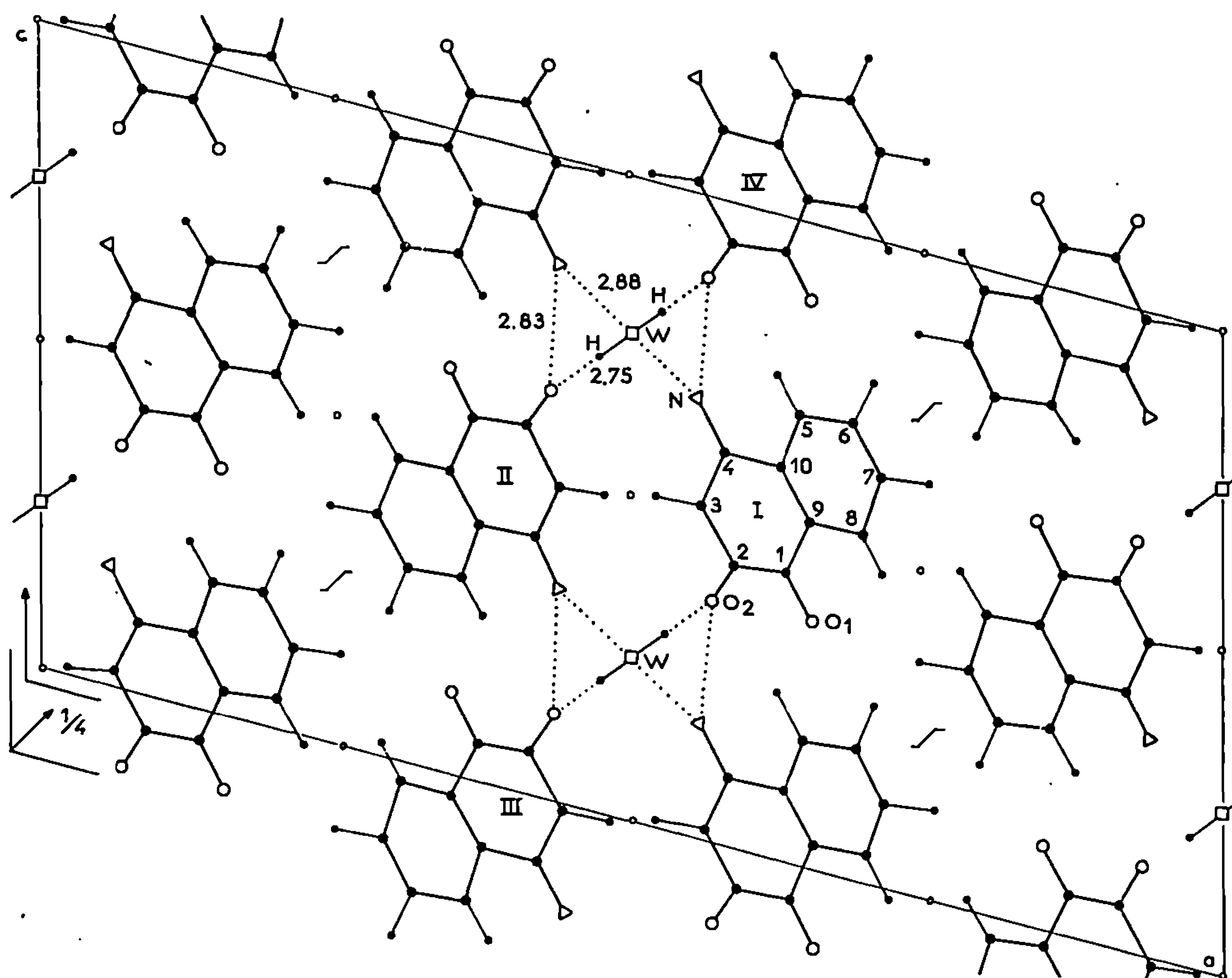


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à [010].

De plus, à la direction d'allongement du cristal correspond l'existence d'empilement serré (3,42 Å) de molécules parallèles. Ce phénomène est un caractère permanent des dérivés homologues de la naphtoquinone-1.4.

La conformation de la molécule dans le cristal est tout à fait remarquable car elle laisse prévoir le phénomène de tautomérie observé en solution.

On note en effet un très net allongement de la liaison carbonyle C(2)—O(2) = 1,28 Å (au lieu de 1,20 Å) accompagné d'un raccourcissement tout aussi important de la liaison C(4)—N(H_2) jusqu'à la valeur 1,33 Å. Signalons qu'un tel phénomène n'a pas été observé dans le dérivé isomère aminé-3 de la naphtoquinone-1.4. Sans doute faut-il le rapprocher de l'état partiel de solvatation de la molécule organique, l'eau d'hydratation rendant possibles les transferts de charge d'une molécule à l'autre.

(*) Séance du 17 avril 1968.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure des oxalates dihydratés de magnésium, manganèse, fer, cobalt, nickel et zinc. Existence de fautes d'empilement.* Note (*) de MM. **Henri Pezerat**, **Jean Dubernat** et **Jean-Pierre Lagier**, présentée par M. Jean Wyart.

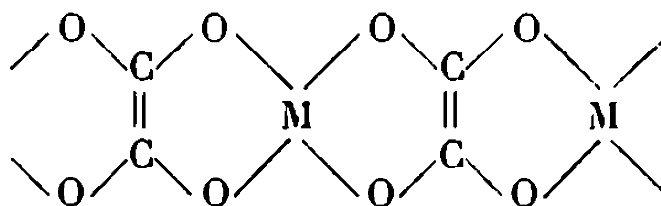
Les oxalates dihydratés des métaux de transition s'obtiennent fréquemment dans un état cristallin susceptible d'être décrit à partir de la structure de la humboldtine affectée d'importantes fautes de cristallisation. Ces particularités de croissance [fautes d'empilement selon les plans (001)] sont assimilables à un phénomène de macle répété dont le traitement analytique permet d'apprécier l'influence du taux de fautes sur les diagrammes de diffusion.

Dans une Note précédente (1) nous avions attiré l'attention sur le fait que les variations d'état structural des oxalates dihydratés de magnésium, manganèse, fer, cobalt, nickel et zinc étaient susceptibles d'expliquer les divergences notables relevées dans les publications de nombreux auteurs à propos de la cinétique et des mécanismes réactionnels de décomposition de ces produits.

Ceux-ci sont susceptibles de présenter des diagrammes de rayons X notablement différents suivant le mode de préparation utilisé, mais tous peuvent évoluer irréversiblement vers une forme unique — la plus stable thermiquement — qui correspond aux produits de type M que nous avions évoqués précédemment [(1), (2)].

Sous cette dernière forme, ces oxalates sont isostructuraux et cristallisent dans le système monoclinique (groupe C $2/c$). La structure de ces composés est celle de la humboldtine (oxalate de fer dihydraté naturel), déterminée par Mazzi et Garavelli (3), puis précisée par Carić (4).

La structure de la humboldtine se décrit à partir d'un élément de base, assimilable à un ruban dentelé plan, formé par les enchaînements du type suivant :



De part et d'autre de ces rubans des molécules d'eau assurent l'hexacoordination du métal et le pontage — par liaisons hydrogène — de chaîne à chaîne.

Nous avons représenté dans la figure 1 *a* la projection, parallèle à l'axe Oy (axe des rubans) sur le plan xOz, d'une maille monoclinique simple et d'une pseudomaille multiple orthorhombique. La projection des rubans apparaît en traits gras avec les cotes (y, $\bar{y}$, ...) relatives aux atomes métalliques. Seules, deux molécules d'eau, coordinant un atome métallique de cote y, ont été représentées ainsi que la direction des liaisons hydrogène prépondérantes (...).

Sur la figure 1 *b* est représentée la projection xOy faite parallèlement à l'axe c_0 orthorhombique, donc normalement au plan de projection; seules sont représentées les projections des atomes métalliques.

Chacune des lettres (A, B, C ou D) représente, dans la structure, la position des atomes métalliques de deux rubans à la même cote c_0; on voit que les projections des atomes A et C d'une part, B et D d'autre part se déduisent l'une de l'autre par des translations $\vec{a}/2$ ou $\vec{b}/2$.

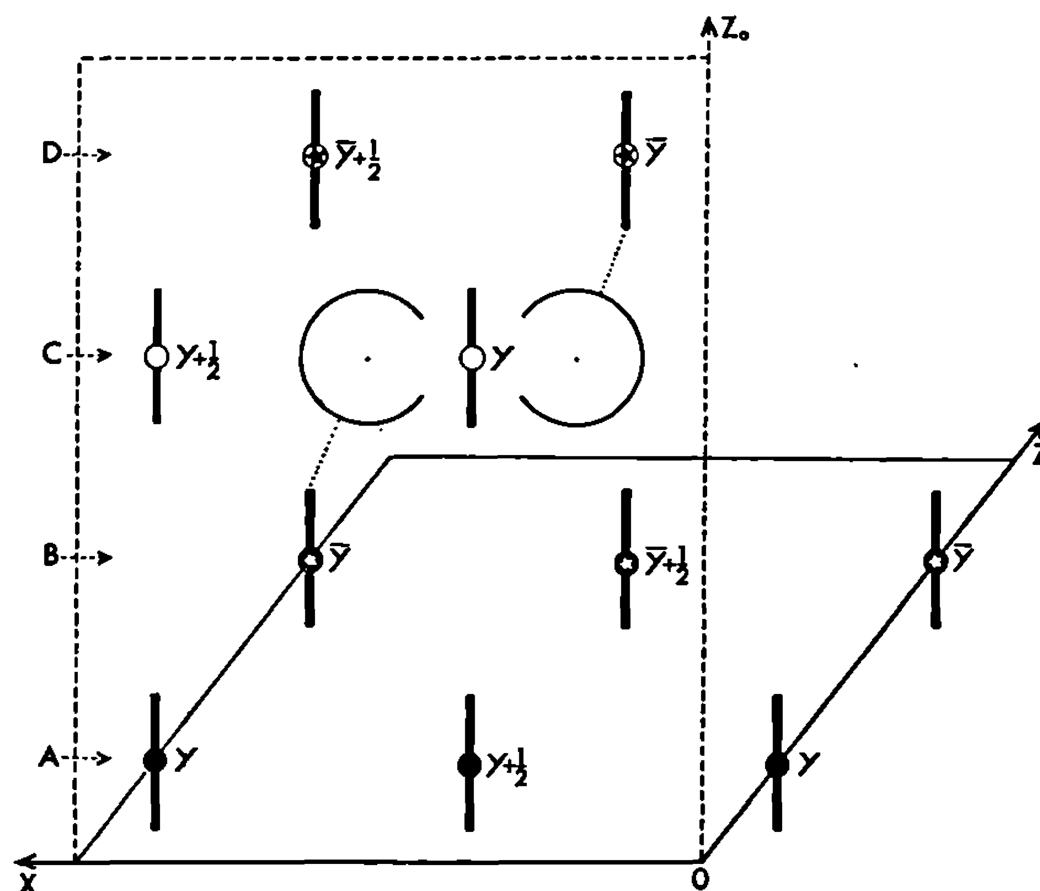


Fig. 1 *a*.

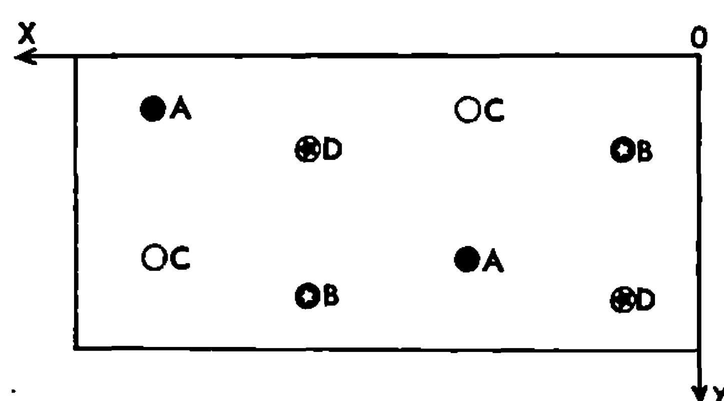


Fig. 1 *b*.

Les rubans A forment un « feuillet A », de même pour les autres rubans B, C et D. La structure peut être ainsi décrite comme un empilement de feuillets A, B, C, D, parallèles à la famille de plans (001). Les feuillets A et C forment un sous-réseau et ceux de type B et D un second sous-réseau.

L'examen en chambre de Weissenberg de monocristaux des sels de nickel, cobalt et fer permet d'obtenir les résultats suivants :

1° L'extinction des taches où $h + k = 2n + 1$ est respectée et les strates avec h et k pairs sont sensiblement identiques à celles de la humboldtine.

2° Par contre, pour les strates avec h et k impairs, il apparaît une diffusion continue entre les taches, matérialisant ainsi dans le réseau

réciproque des rangées [*hk*] à *l* variable en continu. Pour des cristaux préparés par les modes opératoires classiques les maximums de diffusion se situent pour *l* entier et impair, et l'on observe une égalisation des intensités en *hkl* et $hk\bar{l}$ (indices rapportés à la maille orthorhombique). Par contre, sur un monocristal obtenu par déshydratation ménagée d'un tétrahydrate d'oxalate de cobalt, les diffusions continues disparaissent, les taches survenant pour les valeurs paires de *l*.

L'ensemble de ces phénomènes ne peut s'expliquer que par un désordre d'empilement des plans (001). De plus, l'égalité des intensités en *hkl* et $hk\bar{l}$ [pour des cristaux préparés par les méthodes classiques ([1])], laisse supposer que les désordres d'empilement sont dus à un phénomène de macle répété

Nous avons alors, à partir d'une structure du type humboldtine, cherché quelle serait l'influence sur la diffusion des rayons X d'un phénomène de macle répété admettant des plans (001) comme plans de macle : les résultats que nous avons obtenus rendent compte de l'essentiel des observations faites à partir des diagrammes de Weissenberg.

Considérer que l'on a un phénomène de macle répété revient à remplacer la succession régulière A B C D A B C D A B C D par une succession du type suivant (chaque plan de macle étant marqué par un astéristique) :

$$\mathrm{A\,B\,C\,D\,A\,\underset{*}{B}\,A\,D\,C\,B\,A\,D\,\underset{*}{C}\,D\,A\,B\,C\,D\,A\,B\,C\,D\,\underset{*}{A}\,D\,C\,B\,A\,D\,C\,B}$$

On aboutit ainsi à des séquences où l'on note une nouvelle distribution des liaisons hydrogène.

Par une méthode dérivée de celle généralement utilisée dans le traitement analytique des fautes d'empilement, on aboutit aux conclusions suivantes :

1° Les strates où *h* et *k* sont pairs ne doivent pas être affectées par les fautes d'empilement et doivent rester identiques à celles d'un cristal du type humboldtine.

2° Les strates où *h* et *k* sont impairs doivent présenter des diffusions allongées suivant les rangées [001] du réseau réciproque.

En appelant α la probabilité pour qu'un des feuillets ci-dessus définis joue le rôle de plan de macle, on obtient la relation suivante ($0 < \alpha < 1$) :

$$\mathrm{I}(l) = \mathrm{K}\,\frac{2\alpha(1-\alpha)}{2\alpha^2 + (1-2\alpha)(1+\cos\pi l)},$$

où I (*l*) est le pouvoir diffusant le long d'une rangée [001], K étant proportionnel au carré du facteur de structure d'un feuillet.

En conséquence :

— Pour $\alpha < 1/2$, c'est-à-dire pour un édifice cristallin où moins de la moitié des feuillets sont plans de macle, les maximums doivent apparaître pour les valeurs de *l* entières et impaires.

— Pour $\alpha > 1/2$, les maximums doivent apparaître, toujours pour des valeurs entières de *l* mais pour les valeurs paires.

— A $\alpha = 1$ correspond un cas limite. On a alors une succession des feuillets du type A B A B A B ... constituant une nouvelle structure dont on a pu décrire la maille (groupe $P\,2_1/m$) à partir des observations sur des monocristaux de dihydrate issu de la déshydratation ménagée du tétrahydrate du sel de cobalt.

— Pour $\alpha = 1/2$, l'intensité sera répartie uniformément sur les rangées $[hk]$. En diagramme de poudre toutes les réflexions avec h et k impairs vont disparaître et seules subsisteront des bandes (hk) très diffuses, avec de légères montées en intensité correspondant aux têtes de bandes. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, des produits où $\alpha \neq 1/2$ cristallisent relativement mieux que des produits non « fautés » et c'est sur l'un d'eux que nous avions cru pouvoir, dans une première approche du problème [1], déceler une phase cristallographique nouvelle (composés φ_A) à laquelle nous avions attribué des paramètres cristallins aujourd'hui sans fondement.

Les conclusions ci-dessus n'impliquent pas la prise en considération de l'écart à l'orthorhombicité de la maille multiple (obliquité de la macle) et s'appuient sur l'hypothèse de fautes réparties au hasard. Elles impliquent de plus des feuillets non déformables, ce qui apparaît d'ores et déjà comme non vérifié dans la direction $\overrightarrow{Ox}$.

En conséquence elles devront être complétées pour expliquer l'ensemble des observations en diagramme de poudre, mais dès maintenant elles rendent compte de l'essentiel des phénomènes observés sur les diagrammes de Weissenberg et confirment donc très nettement l'hypothèse des fautes d'empilement.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. P. Lagier et H. Pezerat, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 496.

(2) J. P. Lagier, Communication aux *Journées d'Études sur les solides finement divisés* (C. N. R. S.-C. E. A., 27 septembre 1967).

(3) F. Mazzi et C. Garavelli, *Periodico di Mineralogia*, 2, 1957, p. 269.

(4) S. Carić, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 82, 1959, p. 50-56.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes* GeO_2-Ln_2O_3. Note (*) de MM. **Jacques Fournier** et **Robert Kohlmuller**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction entre les oxydes de germanium et de lanthanides (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Dy) à 1450-1550°, deux types de composés nouveaux sont préparés : GeO_2, Ln_2O_3 et 2 GeO_2, Ln_2O_3. Les structures sont données dans le cas de samarium et dysprosium. Les propriétés magnétiques sont établies; la spectrographie infrarouge montre la présence des groupes GeO_4 et Ge_2O_7.

Peu de données concernent les systèmes formés entre un oxyde MO_2 (M = Ge, Sn, Pb) et les oxydes de terres rares Ln_2O_3. Seuls les composés GeO_2, La_2O_3 et GeO_2, Nd_2O_3 ont été signalés par Guisca et Popescu (1). Nous en avons entrepris l'étude avec tout d'abord les systèmes GeO_2-Ln_2O_3.

Les réactions sont effectuées dans l'état solide par chauffage du mélange comprimé des deux oxydes. Une étude préliminaire nous a en effet montré qu'à plus basse température les réactions sont incomplètes et les produits mal cristallisés. L'identification des composés obtenus est effectuée par analyse radiocristallographique. La densité est mesurée dans l'orthophtalate de butyle ou d'éthyle.

Dans tout le domaine compris entre GeO_2 et Ln_2O_3 deux types de composés sont identifiés : GeO_2, Ln_2O_3 et 2 GeO_2, Ln_2O_3 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Dy). Les diagrammes de poudres des germanates de samarium et de dysprosium permettent de proposer des structures orthorhombiques dont les paramètres sont :

	a.	*b.*	*c.*	d_{25}^{4}.	Z.
GeO_2, Sm_2O_3	8,80 Å	8,18 Å	10,01 Å	1,66	16
2 GeO_2, Sm_2O_3	5,36 »	10,42 »	9,23 »	1,52	8
GeO_2, Dy_2O_3	6,60 »	10,01 »	12,30 »	1,58	16
2 GeO_2, Dy_2O_3	5,94 »	8,95 »	9,32 »	1,59	8

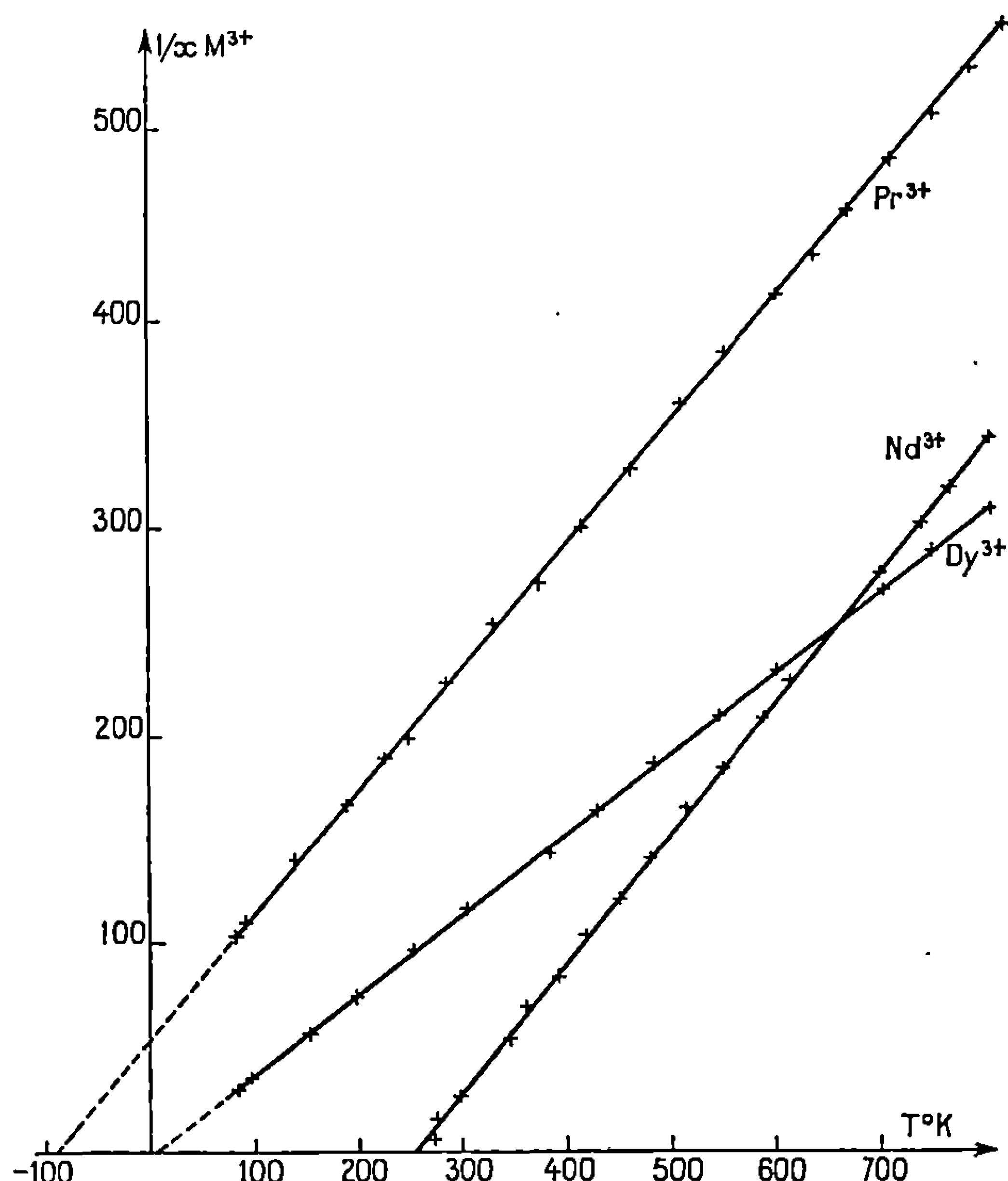
Le germanate 2 GeO_2, Nd_2O_3 cristallise lui dans le système quadratique : $a = 9{,}85$ Å, $c = 6{,}26$ Å, $d = 1{,}21$, Z = 8. Les spectres X des autres composés sont en cours d'indexation.

Étude magnétique (*figure*). — Les mesures sont effectuées par la méthode de Faraday, le domaine de température s'étend de 78 à 800°K.

Les germanates de lanthane et de samarium sont diamagnétiques, les susceptibilités molaires étant respectivement : — 14,42 et — $770{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Les deux germanates de praséodyme conduisent à adopter pour l'ion Pr^{3+} (corrections de diamagnétisme faites) une loi de type Curie-

Weiss $\chi = 1,6/(T + 80)$ avec $\mu_B = 3,64$. La valeur théorique résultant de l'état $^3H_4$, moment orbital bloqué, est de 3,68. De même, l'ion Nd^{3+}, pour lequel $\chi = 1,65/(T - 253)$, possède un moment magnétique égal à 3,64 compatible avec le moment théorique $\mu_B = 3,68$ (état $^4I_{9/2}$). Quant aux deux germanates de dysprosium on trouve $\chi = 13,54/(T - 5)$ et $\mu_B' = 10,45$ (μ_B théorique $= 10,6$; état $^6H_{15/2}$). Les résultats de cette étude



sont donc en accord avec les données théoriques. Dans le cas du samarium le diamagnétisme des composés correspondants est en général expliqué par le fait que le très faible paramagnétisme du samarium est masqué par le diamagnétisme des ions l'accompagnant.

Une étude des spectres d'absorption infrarouge permet de mettre en évidence les bandes caractérisant le groupe GeO_4 (666, 790 et 810 cm^{-1}) dans le cas des composés GeO_2, Ln_2O_3 et celles du groupe Ge_2O_7 (730 et 823 cm^{-1}) dans le cas de 2 GeO_2, Ln_2O_3.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) F. Guisca et G. Popescu, *Bull. Soc. Roumaine Phys.*, 40, 1939, p. 13-24.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 17, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Constitution des hétéropolyanions. Les types structuraux dans les séries* XW_{12}, XW_{11}, XZW_{11} *et* X'_2ZW_{17}. Note (*) de

Mme **Claude M. Tourné** et M. **Gilbert Tourné**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sels de potassium et d'ammonium des hétéropolycomplexes de type XW_{12}, XW_{11}, XZW_{11} constituent trois séries isotypes : c. f. c. ou c. simple si le nombre de cations par anion n_c est compris entre 7 et 9, quadratiques (deux formes α et β) si $5 \leq n_c < 7$, hexagonal si $4 \leq n_c \leq 6$. Les sels de potassium de la série X'_2ZW_{17} avec Z bivalent ou trivalent constituent une série isotype rhomboédrique.

Dans une Note précédente [1], une méthode générale de préparation d'hétéropolyanions mixtes de type $[XZW_{11}O_{39}(OH_2)]^{(p+2)-}$ ou $[XZW_{11}O_{40}]^{(p+4)-}$ et $[X'_2ZW_{17}O_{61}(OH_2)]^{(q+2)-}$ ou $[X'_2ZW_{17}O_{62}]^{(q+4)-}$ a été donnée, le degré d'oxydation de Z allant de $+2$ à $+6$.

Pour comparer ces nouveaux anions à ceux des séries $[XW_{11}O_{39}]^{(p+4)-}$, $[XW_{12}O_{40}]^{p-}$, $[X'_2W_{17}O_{61}]^{(q+4)-}$ et $[X'_2W_{18}O_{62}]^{q-}$ on a préparé les sels alcalins des deux cations K^+ et NH_4^+ qui sont obtenus purs sans difficulté pour tous les anions. Ce dernier cation est intéressant par la possibilité de donner avec les h. p. a. [2] des liaisons hydrogène. Une étude radiocristallographique montre que les nombreux sels étudiés se classent dans un petit nombre de séries isotypes. Les positions angulaires et les intensités de diffraction ne varient presque pas dans une même série isotype quels que soient X et Z et pour un même cation alcalin.

Les variations les plus importantes sont fonction de la nature de l'ion alcalin et de son rayon ionique pour un même type. Les différents types sont fixés par le nombre n_c de cations par anion, une valeur élevée de n_c conduisant aux structures les plus compactes.

Les molécules d'eau de cristallisation jouent un rôle moindre : par leurs liaisons hydrogène avec les anions, elles renforcent la cohésion du cristal et l'orientation des anions. Aussi des pertes de petites quantités d'eau suffisent pour diminuer la cristallinité des sels avec augmentation du volume de la maille [3] et les paramètres peuvent varier de quelques centièmes d'angström pour des cristallisations différentes d'un même composé.

1. Cas des ions XW_{12}, XW_{11}, XZW_{11}. — *Type cubique* (C). — Les sels récemment préparés cristallisent dans le système c. f. c. et le groupe d'espace le plus probable $F\bar{4}3m$ ou $Fm3m$ avec 8 molécules par maille. La perte d'eau conduit à la disparition des raies de diffraction du système F pour ne laisser que celles d'un système P probablement $P\bar{4}3m$, le paramètre de la maille étant la moitié de celui du système F. Des sels de ce type, dérivés réduits du métatungstate, tels que $K_8(H_2W_{12}O_{40})$, xH_2O,

ont été étudiés antérieurement ([4]) et ne présentaient que les raies du système P car ils étaient séchés dans le vide. Les mêmes, fraîchement préparés sont c. f. c.

Ce type cristallin correspond à $7 \leq n_c \leq 9$. Les sels de XW_{11} où $X = B$, Si, Ge et $n_c = 9$, 8, 8 respectivement, sont c. f. c. confirmant que XW_{11} dérive de la structure de Keggin des XW_{12} (comparaison avec $K_8[H_2W_{12}O_{40}]$, $x H_2O$ bleu). La perte de la symétrie $\overline{4}3m$ des XW_{12} pour la seule symétrie m des XW_{11} et XZW_{11} n'a aucune conséquence sur la symétrie du cristal, ce qui laisse supposer que ces anions sont sans doute orientés statistiquement selon les 12 positions possibles.

Résultats obtenus pour quelques sels préparés.

Élément X.	Élément Z.	n_c.	n_{H_2O}.	Paramètre (Å).
B........	□ ([a])	K_9	14	21,408
Si.......	□	K_8	12	21,290
Ge.......	□	K_8	12	21,32
B........	Co^{II}, Ni, Cu^{II}, Zn, Mn^{II}	K_6Na ([b])	14	21,40
Zn.......	Zn, Ni, Cu^{II}	K_8	13	21,40
Zn.......	Co^{II} ([b])	K_8	13	21,52
Zn.......	Mn^{III}	$(NH_4)_7$	14	22,18
Zn.......	Ni, Co^{II} ([c])	$(NH_4)_8$	14	22,44
Zn.......	Mn^{II}	$(NH_4)_6$	14	22,18
Zn.......	V^{IV}	$(NH_4)_8$	12	22,23
H_2.......	V^{IV}	$(NH_4)_8$	13	22,20
H_2.......	$W^{V}_{2}W^{VI}_{10}O_{40}$	K_8	14	21,405
H_2.......	$W^{V}_{6}W^{VI}_{6}O_{40}H_3$	K_9	12	21,28

([a]) □ représente la « lacune » métallique de XW_{11}.

([b]) Les sels en K_7 ont une symétrie différente.

([c]) Contient une faible proportion d'ion $Co^{II}ZnW_{11}$ ou $Co^{II}Co^{II}W_{11}$.

Types quadratiques $Q\alpha$ *et* $Q\beta$ correspondant à $5 \leq n_c \leq 7$ de groupes d'espace les plus probables $P\overline{4}2m$ ou $P\overline{4}m2$ avec 2 molécules par maille. $Q\alpha$ est pseudo-cubique : (c/a est voisin de $\sqrt{2}$) et proche d'un arrangement ordonné de type Cu Au. La forme $Q\beta$ est voisine d'un système quadratique centré.

Les sels d'ammonium se présentent sous la forme α($X = $ Si, Ge, $Z = Mn^{II}$, Co^{II}, Ni, Cu^{II}, Zn) avec $c/a = 1,431$, $a = 12,60$ Å et $c = 18,04$ Å. Le sel $K_5[PMn^{II}W_{11}O_{39}(OH_2)]$, $14\,H_2O$ existe sous la forme α mais évolue vite sans perte sensible d'eau vers la forme β ($a = 14,253$, $c = 12,65$, $c/a = 0,887$). Le sel $K_7[SiMn^{III}W_{11}O_{40}]$, $14H_2O$ est de type α et exactement cubique : $a' = a_\alpha\sqrt{2} = c_\alpha = 17,907$ Å. Par perte d'eau, il donne lentement la forme β ($a = 14,28$ Å, $c = 12,53$ Å).

Pour Z bivalent, les sels de potassium sont de forme β ($a \simeq 14,20$ à $14,25$ Å, $c \simeq 12,43$ à $12,49$ Å) notamment pour $X = $ Si, Ge, P, As et $Z = Mn^{II}Co^{II}$, Ni, Cu^{II}, Zn. Les sels de potassium des ions lacunaires $|PW_{11}O_{39}|^{7-}$ et $|AsW_{11}O_{39}|^{7-}$ sont du type β($a = 14,16$ Å, $c = 12,51$ Å).

Type hexagonal. — Il correspond à $4 \leq n_c \leq 6$ et est isomorphe de $K_4SiW_{12}O_{40}$, $18H_2O$, $K_5BW_{12}O_{40}$, $18H_2O$ et de $K_5(Co^{III}W_{12}O_{40})$, $20H_2O$ de groupe d'espace $P6_222$ ou $P6_422$ avec 3 molécules par maille. Les sels sont des sels neutres tel que $K_4SiMoW_{11}O_{40}$, $18H_2O$ ou acides tels que;

	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.
$K_4H_3SiMn^{III}W_{11}O_{40}$, $16H_2O$ .... $K_4H_2PMn^{III}W_{11}O_{40}$, $18H_2O$	19,09	12,54	0,656
$K_5HSiV^{IV}W_{11}O_{40}$, $20H_2O$	19,03	12,45	0,654
$K_4H_3SiCr^{III}W_{11}O_{40}$, $18H_2O$	19,06	12,43	0,652
K_5H et $K_6ZnW_{12}O_{40}$, $17H_2O$	19,05	12,49	0,655

Les 3e et 4e souvent obtenus sous forme de cristaux mixtes avec ($K_4SiW_{12}O_{40}$, $18H_2O$).

2. Cas des ions X'_2ZW_{17}, ou $X' = P$ ou As. — Pour Z bivalent ou trivalent, $n_c = 8$ ou 7. Les sels de potassium cristallisent dans un système rhomboédrique correspondant sans doute à la symétrie ternaire (statistique) de l'anion. La maille rhomboédrique contient 1 molécule par maille correspondant à la densité mesurée de $\sim 4{,}50$ pour $X' = P$ et $\sim 4{,}73$ pour $X' = As$. La composition des sels correspond à la formule $K_{8\,ou\,7}[X'_2Z^{II\,ou\,III}O_{61}(OH_2)]$, 22 à $27H_2O$.

Dans la série obtenue ([5]) avec $X' = P$ ou As et $Z = Mn^{II}$, Co^{II}, Ni, Cu^{II}, Zn, Cr^{III} (coloration brun jaune), Mn^{III}, Fe^{III}, Ga^{III}, les paramètres hexagonaux sont $a = 19{,}80$ à $19{,}86$ Å, $c = 15{,}12$ à $15{,}35$ Å, $c/a = 0{,}758$ à 0,773. La variation la plus importante porte sur le paramètre c et semble dépendre du nombre de molécules d'eau de cristallisation. Les sels $K_{10}(X'_2W_{17}O_{61})$, $22H_2O$ ($X' = P$, As) ne cristallisent pas dans le même système.

Ces résultats nouveaux sur la structure des sels d'hétéropolyanions montrent l'étroite homologie des anions de type XW_{12}, XW_{11} et XZW_{11}. D'autres homologues et des recherches sur monocristaux sont en cours d'étude.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) C. Tourné, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 702.
(2) h. p. a. : abréviation de hétéropolyanions.
(3) L. C. W. Baker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2329.
(4) C. Tourné et P. Souchay, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1142.
(5) Certains sels avec Z bivalent ont été préparés par S. A. Malik et T. R. J. Weakley, *Chem. commun.*, 1967, p. 1094.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et décomposition thermique à l'air de deux mercuriimidodisulfates.* Note (*) de Mme **Michèle Bolte** et M. **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mercuriimidodisulfate de diammine-mercure est préparé par action de l'oxyde de mercure sur l'imidodisulfate d'ammonium. Le mercuriimidodisulfate d'ammonium est obtenu comme produit d'hydrothermolyse ménagée du mercuriimidodisulfamide.

La décomposition thermique à l'air humide de ces deux produits conduit au mercuriamidosulfate de mercure.

La méthode de Berglund [1] pour la préparation des mercuriimidodisulfates ne permet pas d'obtenir le sel d'ammonium. En effet, l'action de l'oxyde de mercure sur une solution aqueuse d'imidodisulfate d'ammonium conduit à la formation du mercuriimidodisulfate de diammine-mercure, selon

$$3\,HgO + 2\,(NH_4)_2NH(SO_3)_2 \rightarrow (NH_3)_2Hg \begin{smallmatrix} SO_3 \diagdown \\ SO_3 \diagup \end{smallmatrix} N{-}Hg{-}N \begin{smallmatrix} \diagup SO_3 \\ \diagdown SO_3 \end{smallmatrix} Hg(NH_3)_2 + 3\,H_2O$$

Nous avons cependant pu obtenir le mercuriimidodisulfate d'ammonium à partir du mercuriimidodisulfamide. Ce produit est lui-même préparé par action de l'oxyde de mercure sur l'imidodisulfamide [2] en solution hydroalcoolique, selon

$$HgO + 2\,NH(SO_2NH_2)_2 \rightarrow Hg[N(SO_2NH_2)_2]_2 + H_2O$$

Chauffé à 100°C (*fig.* 1), e mercuriimidodisulfamide fixe l'eau atmosphérique. L'augmentation de poids (72 g, soit 4 H_2O par molécule de produit de départ) et l'analyse chimique (4 atomes d'azote sont sous forme ammoniacale) montrent qu'il y a eu hydrolyse des groupements « amido » :

$$Hg[N(SO_2NH_2)_2]_2 + 4\,H_2O \rightarrow Hg[N(SO_3NH_4)_2]_2$$

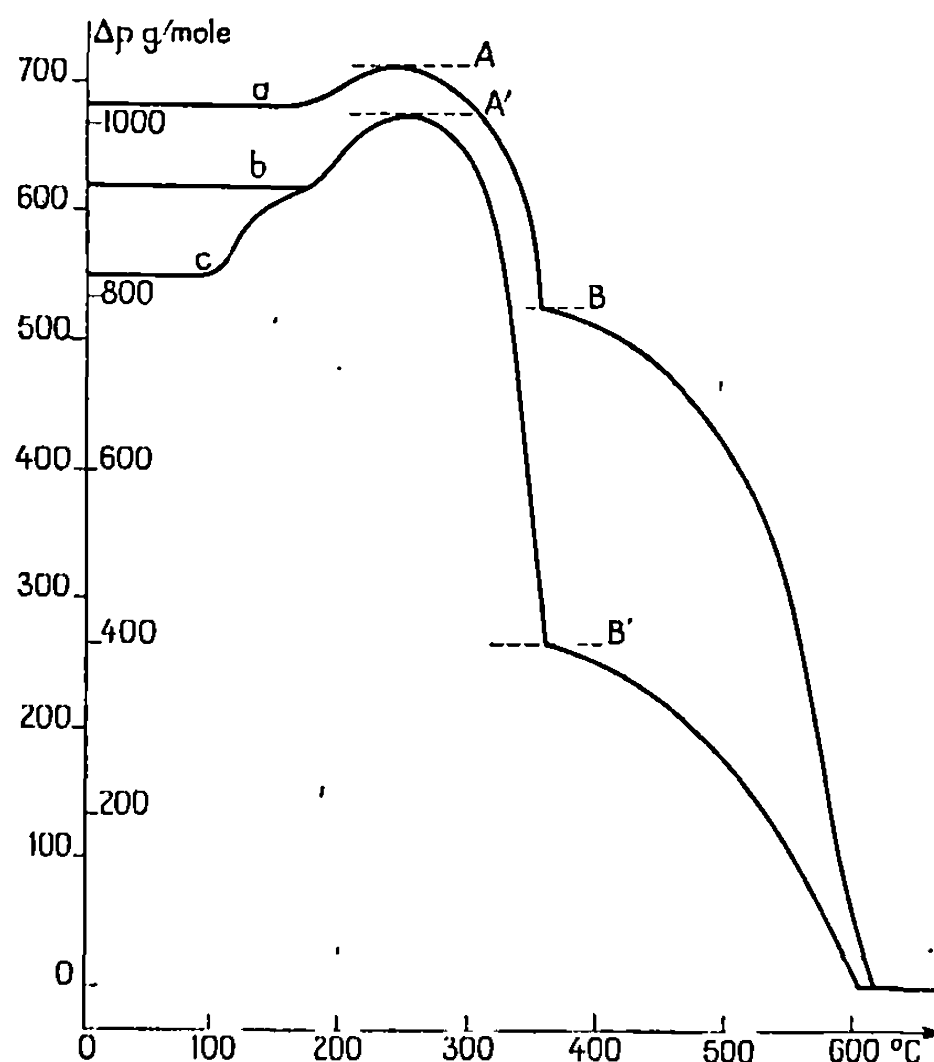
Pour obtenir le sel d'ammonium pur, il faut réaliser cette hydrolyse à 95-97°C.

Les mercuriimidodisulfates d'ammonium et de diammine-mercure se dégradent quand on les chauffe en présence de vapeur d'eau. L'étude thermogravimétrique, complétée par les analyses chimiques et radiocristallographiques de cette dégradation, révèle plusieurs étapes qui sont résumées dans le schéma ci-dessous :

$$3\,(NH_4)_4Hg[N(SO_3)_2]_2 \xrightarrow{10\,H_2O} \underset{A'}{\left\{\begin{matrix} Hg(HgNSO_3)_2 \\ 6\,(NH_4)_2SO_4 \\ 4\,NH_4HSO_4 \end{matrix}\right\}} \searrow$$

$$[Hg(NH_3)_2]_2Hg[N(SO_3)_2]_2 \xrightarrow[2\,H_2O]{} \underset{A}{\left\{\begin{matrix} Hg(HgNSO_3)_2 \\ 2\,(NH_4)_2SO_4 \end{matrix}\right\}} \nearrow$$

$$\searrow\nearrow\ \underset{(B'\text{—}B)}{Hg(HgNSO_3)_2} \rightarrow O$$



Thermogrammes de : (*a*) $[Hg(NH_3)_2]_2Hg[N(SO_3)_2]_2$;
(*b*) $Hg[N(SO_3NH_4)_2]_2$; (*c*) $Hg[N(SO_2NH_2)_2]_2$.
Vitesse de chauffe : 120°/h.

— à 170°C, ces deux composés sont hydrolysés par la vapeur d'eau et conduisent à la formation du mercuriamidosulfate de mercure $Hg(HgNSO_3)_2$ en mélange avec le sulfate et l'hydrogénosulfate d'ammonium;

— dès 250°C, les sulfates d'ammonium se décomposent laissant le mercuriamidosulfate de mercure pur à 350°C;

— vers 400°C, le mercuriamidosulfate de mercure se décompose à son tour; à 600°C, il ne reste plus rien dans la nacelle.

Nous remarquons, en conclusion, que l'hydrolyse thermique des mercuri-imidodisulfates d'ammonium et de diammine-mercure conduit — comme celle des mercuriimidodisulfates de Na, K ([3]) et de Ba, Sr, Ca ([4]) — à la formation du mercuriamidodisulfate de mercure.

(*) Séance du 25 mars 1968.

([1]) E. Berglund, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (2), 25, 1876, p. 452; 29, 1878, p. 422.
([2]) Bousquet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1543.
([3]) M. Bolte et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3981.
([4]) M. Bolte et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale II,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination des constantes de stabilité et du dichroïsme circulaire de quelques chélates mixtes du cuivre.* Note (*) de

Mme. MICHELLE PETIT-RAMEL et M. MICHEL R. PÂRIS, présentée par M. Georges Champetier.

En suivant la variation du dichroïsme en fonction du pH de solutions aqueuses contenant deux agents chélatants comme la glycine et la L-valine ou la L-valine et la L-proline, en présence d'ions Cu^{2+}, les auteurs ont déterminé les constantes de stabilité β_{11} des chélates mixtes formés à 25°C et en milieu de force ionique 0,5 ($NaClO_4$). Ils ont en outre évalué le dichroïsme de chacun des complexes. Dans le cas du système Cu-Gly-L-val : $\log \beta_{11} = 15,63 \pm 0,10$ et le dichroïsme : — $0,145 \pm 0,02$. Dans le cas du système Cu-L-val-L-prol; $\log \beta_{11} = 17,26 \pm 0,20$ et le dichroïsme : — $0,042 \pm 0,005$.

Nous avons montré précédemment [(1), (2)] qu'il était intéressant de suivre par polarimétrie le processus de chélation d'un ion métallique central par un ou deux coordinats optiquement actifs (acides aminés) : la méthode proposée permet d'affiner les constantes de stabilité, grâce à la mesure de la propriété additive que constitue le pouvoir rotatoire de la solution. Or précisément dans le cas de composés optiquement actifs et doués d'absorption lumineuse, le dichroïsme circulaire est une propriété caractéristique des complexes, seuls, indépendante à la fois des coordinats qui absorbent à des longueurs d'onde plus faibles, et de l'ion métallique optiquement inactif. Aussi était-il tout indiqué d'exploiter cette grandeur pour suivre la formation de complexes simples et mixtes en s'affranchissant de contributions parasites provenant des espèces non complexées.

Certes le dichroïsme circulaire a déjà fait l'objet de très nombreuses études à propos des composés de coordination, mais pratiquement tous ces travaux sont orientés vers des problèmes de structure.

Seuls Jones et Larsen (3) ont utilisé cette mesure pour déterminer la constante de stabilité du lactate de vanadyle en exploitant les données par la méthode des solutions correspondantes.

Le principe de nos déterminations identique à celui de l'étude polarimétrique (1), consiste à mesurer simultanément, au cours d'une neutralisation progressive par la soude, le pH et le dichroïsme circulaire de solutions contenant l'ion métallique, les deux agents chélatants, l'acide perchlorique et du perchlorate de sodium pour maintenir une force ionique constante de 0,5. Le polarimètre photoélectrique est remplacé par un dichrographe « Roussel-Jouan » (7) qui mesure directement l'absorption différentielle dichroïque.

Nous avons d'abord étudié chacun des systèmes simples : L-valinate de cuivre et L-prolinate de cuivre. Le glycinate de cuivre ne présentant pas

d'activité optique ne doit pas non plus manifester d'activité dichroïque ([4]), ce qui a été vérifié. Nous avons pu ainsi déterminer un « dichroïsme circulaire moléculaire », caractéristique des complexes simples envisagés.

La longueur d'onde choisie λ_0 pour les mesures de dichroïsme circulaire de l'espèce mixte est celle qui correspond au maximum de dichroïsme circulaire du L-valinate de cuivre, soit 548 mμ, en accord avec les travaux de Takaji Yasui ([5]).

Il faut remarquer que des deux chélates simples optiquement actifs, ML et ML_2 (L = L-valine ou L-proline), seul le deuxième présente à la longueur d'onde adoptée λ_0 un dichroïsme important de l'ordre de 100 mm dans les conditions expérimentales choisies. Le premier chélate ML, au contraire, n'apporte à cette même longueur d'onde λ_0 qu'une contribution négligeable de l'ordre de 0,8 mm. Nous avons d'ailleurs vérifié que la courbe de répartition du complexe ML_2 en fonction du pH coïncidait exactement avec celle de la variation du dichroïsme.

Exploitation des mesures. — Afin de relier les variations du dichroïsme circulaire avec la formation des chélates mixtes, nous avons exploité les données dichroïques comme les données polarimétriques en remplaçant pouvoir rotatoire spécifique moyen $|\bar{\alpha}|$ par le « dichroïsme circulaire moyen » $\overline{\Delta\varepsilon}$:

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon_{LL'}}{[M]_t\, l}. \tag{1}$$

$\Delta\varepsilon_{LL'}$, dichroïsme circulaire du complexe mixte;
$[M]_t$, concentration totale de l'ion métallique;
l, longueur du trajet optique dans le liquide.

$\Delta\varepsilon_{LL'}$ est obtenu par différence entre le dichroïsme circulaire observé et la somme des dichroïsmes circulaires mesurés directement des chélates simples $(\Delta\varepsilon_L + \Delta\varepsilon_{L'})$:

$$\Delta\varepsilon_{LL'} = \Delta\varepsilon_{lu} - (\Delta\varepsilon_L + \Delta\varepsilon_{L'}). \tag{2}$$

L'équation donnant le dichroïsme circulaire moyen $\overline{\Delta\varepsilon}$ en fonction du dichroïsme circulaire et de la constante de stabilité du chélate mixte est du même type que celle utilisée en polarimétrie :

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon_{11}\beta_{11}[L][L']}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta'_1[L'] + \beta'_2[L']^2 + \beta_{11}[L][L']}. \tag{3}$$

Les seules inconnues sont $\Delta\varepsilon_{11}$ et β_{11}. Par le jeu des équations (1) et (2) un calcul relativement simple à l'ordinateur conduit, pour chaque pH, au dichroïsme circulaire moléculaire moyen $\overline{\Delta\varepsilon}$ du complexe mixte, pour les valeurs correspondantes de [L] et de [L']. Nous traçons les courbes $\overline{\Delta\varepsilon} = f(p[L])$ et $\overline{\Delta\varepsilon} = f(p[L'])$. En chaque point de ces courbes nous

pouvons résoudre l'équation (3) à partir des trois variables $\overline{\Delta\varepsilon}'$, [L], et [L]' une méthode des moindres carrés donne alors la constante de stabilité β_{11} et le dichroïsme circulaire moléculaire $\Delta\varepsilon_{11}$ du complexe mixte, accompagnés l'un et l'autre de leurs limites de confiance respectives.

Résultats. — Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus par mesure de dichroïsme circulaire comparativement à ceux déduits des mesures polarimétriques.

Systèmes simples :

μ = 0,5 $NaClO_4$; λ = 548 mμ.

	log β_1.	log β_2.	$\Delta\varepsilon$.
Cu-L-val......	8,06 ± 0,01	14,78 ± 0,03	—0,29
Cu-L-prol.....	8,72 ± 0,02	16,35 ± 0,05	+0,175

Systèmes mixtes :

μ = 0,5 $NaClO_4$.

	λ = 548 mμ. (dichroïsme).		λ = 365 mμ. (polarimétrie).	
	log β_{11}.	$\Delta\varepsilon_{11}$.	log β_{11}.	$\lvert m \rvert_{11}$.
Cu-Gly-L-val.......	15,63 ± 0,10	—0,145 ± 0,02	15,75 ± 0,04	—144 ± 2
Cu-L-val-L-prol.....	17,26 ± 0,20	—0,042 ± 0,005	16,86 ± 0,09	—111 ± 8

Si la concordance est acceptable dans le cas du premier système mixte, elle ne l'est plus pour le deuxième. Nous pensons que l'erreur provient essentiellement de l'équation (2) exprimant $\Delta\varepsilon_{LL'}$ en fonction des contributions dichroïques des espèces simples : avec le système Cu-gly-L-val, $\Delta\varepsilon_{L'}$ = 0 puisque les glycinates de cuivre sont inactifs; au contraire, avec le système Cu-L-val-L-prol, on doit retrancher du $\Delta\varepsilon_{lu}$ des quantités $\Delta\varepsilon_L$ et $\Delta\varepsilon_{L'}$ assez importantes. Le dichroïsme circulaire n'est pas, semble-t-il, une propriété additive suffisamment sensible pour conférer aux constantes de stabilité des valeurs très précises.

Cependant la méthode proposée permet de calculer les « dichroïsmes circulaires moléculaires » de chaque espèce ML, ML_2 et MLL', quantités importantes à connaître d'un point de vue structural. Remarquons que le dichroïsme circulaire d'une espèce mixte MLL' (avec L' = glycine et L = amino-acide optiquement actif) est de l'ordre de 50 % plus faible que celui du complexe simple ML_2, observation récente de Wellman et coll. ([6]).

(*) Séance du 22 avril 1968.

([1]) M. M. Ramel et M. R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1359.
([2]) M. M. Petit-Ramel et M. R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) K. M. Jones et E. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1205-1209.
(4) C. Djerassi et L. E. Geller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2789.
(5) Takaji Yasui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, nº 10, 1965, p. 1746.
(6) K. M. Wellman, T. G. Mecca, W. Mungall et C. R. Hare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, nº 14, 1967, p. 3645.
(7) M. le Professeur Tirouflet a bien voulu nous permettre d'utiliser cet appareillage dans son laboratoire. M. Gautheron nous a apporté son aide.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Chaire de Chimie minérale, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de quelques dérivés fluorés des ferrites de terres rares du type grenat.* Note (*) de Mlle **Monique Francillon**, MM. **Jean Loriers** et **Gérard Villers**, présentée par M. Jean Wyart.

Des dérivés fluorés des ferrites de terres rares du type grenat peuvent être obtenus par substitution partielle simultanée de l'oxygène par du fluor et d'une proportion équivalente du fer ou de l'élément de terre rare par un élément bivalent convenablement choisi.

Des séries de composés de formules générales : $Yt_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x$ (où Yt = Sm, Gd, Dy, Er, Yb) ont été préparés. Leur domaine d'existence s'étend jusqu'à $x \simeq 0,75$ à 1,0 environ, la limite décroissant avec le numéro atomique de l'élément de terre rare contenu dans le grenat. La variation des paramètres cristallins, des températures de Curie et des points de compensation a été étudiée en fonction de x.

On sait que les ferrites de terres rares de structure grenat, de formule générale $Yt_3Fe_5O_{12}$ (Yt désignant l'yttrium ou un lanthanide du groupe yttrique) peuvent donner de nombreux dérivés de substitution ayant la même structure cubique. Dans les cas les plus simples, la substitution porte, soit sur la terre rare (1), soit sur le fer (2), qui peuvent être remplacés par d'autres éléments trivalents convenablement choisis.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude de dérivés des grenats, dans lesquels la substitution porterait cette fois sur l'oxygène. Cet élément peut être remplacé par le fluor (l'ion bivalent O^{2-} et l'ion monovalent F^- ayant des dimensions très voisines) et la compensation de charge peut être obtenue par remplacement simultané d'une partie équivalente d'un des cations (Yt ou Fe) par un cation bivalent de dimension convenable. La possibilité d'obtention de dérivés fluorés des composés de terres rares par de telles substitutions couplées a été démontrée par les travaux de Robbins, Lerner et Banks (3) sur les grenats d'yttrium-aluminium ou gallium, et par ceux de Loriers, Denis et Briffaut (4) sur les vanadates.

La présente Note est consacrée aux résultats obtenus sur des séries de ferrites fluorés correspondant à la formule générale


$$Yt_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x,$$

dans laquelle l'élément compensateur bivalent est le calcium, et où Yt = Sm, Gd, Dy, Er, Yb.

Nous n'insisterons pas sur les propriétés des composés à base d'yttrium qui ont été publiées par Ichinose et Kurihara (5) au cours de nos travaux.

Préparation. — Les échantillons, correspondant à des valeurs de x comprises entre 0 et 1,5, ont été préparés par broyage et cuisson dans l'air entre 1250 et 1350°C pendant plusieurs heures de mélanges d'oxyde de terre rare, d'oxyde et de fluorure de fer et de carbonate de calcium pris dans les proportions voulues. Des précautions ont été prises pour

éviter la volatilisation du fluor (sous forme de FeF_3) au cours de la formation du ferrite : préfrittage à température modérée, puis croissante jusqu'à 800°C, homogénéisation par rebroyage, traitement final à des températures d'autant plus éloignées du maximum de 1350°C que la teneur en fluor était plus élevée. Des contrôles par spectrométrie de fluorescence X et par analyse chimique ont été effectués sur les produits afin de vérifier leur composition. Ils ont montré que, dans des conditions de traitement thermique bien déterminées, les pertes en fluor pouvaient être limitées, et éventuellement compensées par un léger apport excédentaire dans le mélange initial.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — La structure cristalline des différents grenats a été contrôlée par diffraction de rayons X, sur des produits pulvérisés, en utilisant une chambre photographique Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence, avec le rayonnement K_α du cuivre et un filtre de nickel. Les diagrammes montrent que, dans chaque série, la phase cubique caractéristique des grenats se forme seule pour les valeurs de x inférieures à une certaine limite, voisine de $x = 1{,}0$, au-delà de laquelle apparaissent des raies parasites correspondant à d'autres composés, en particulier au ferrite de calcium. On verra que les mesures magnétiques permettent de préciser ces limites d'existence de la phase grenat pure, qui sont d'autant plus réduites que l'ion de terre rare du grenat est lui-même plus petit. Le tableau I réunit les résultats des déterminations du paramètre a de la maille cubique pour les six séries de composés étudiées. L'introduction du calcium [rayon d'ion $r(\mathrm{Ca}) = 1{,}06$ Å, d'après Goldschmidt] a peu d'effet sur le paramètre de la maille quand il est substitué à un ion de volume voisin [$r(\mathrm{Dy}) = 1{,}07$ Å; $r(\mathrm{Er}) = 1{,}04$ Å]; on remarque qu'il en est de même quand Ca^{2+} remplace un ion plus volumineux [$r(\mathrm{Gd}) = 1{,}11$ Å; $r(\mathrm{Sm}) = 1{,}13$ Å], tandis que s'il remplace un ion plus petit [$r(\mathrm{Yb}) = 1{,}00$ Å], il provoque une dilatation importante de la maille. Ces résultats peuvent s'interpréter en tenant compte, non seulement des dimensions respectives des ions Yt^{3+} et Ca^{2+}, mais aussi des forces de cohésion du réseau cristallin : ces forces diminuent par introduction d'ions Me^{2+} et F^- à la place d'ions Yt^{3+} et O^{2-}. Il est donc normal de ne pas observer des contractions de maille aussi importantes que celles qui se produisent quand on introduit des ions Y^{3+} ($r = 1{,}06$ Å) dans les grenats de Sm ou Gd (1).

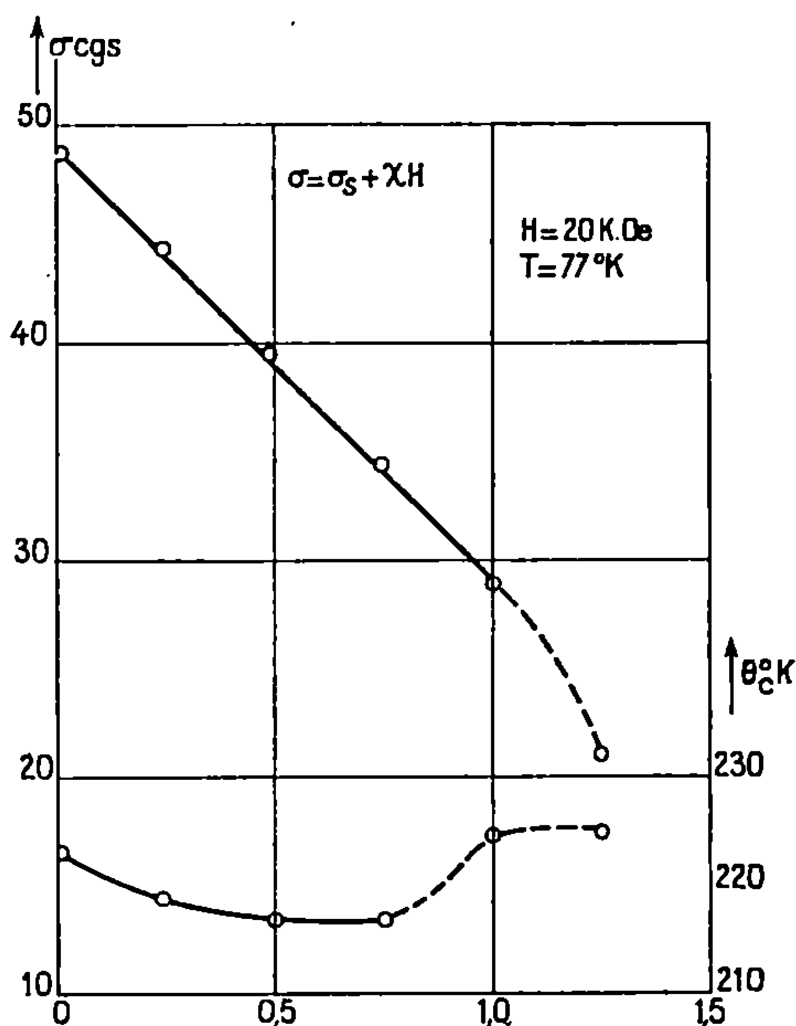
TABLEAU I.

Valeurs du paramètre de maille a (en angstroms).

	$x = 0$.	$x = 0{,}25$.	$x = 0{,}50$.	$x = 0{,}75$.	$x = 1$.	$x = 1{,}25$.
$Fe_5Sm_{3-x}Ca_xO_{12-x}F_x$	12,521	12,521	12,521	12,520	12,520	(12,516)
$Fe_5Gd_{3-x}Ca_xO_{12-x}F_x$	12,465	12,461	12,460	12,456	12,460	(12,460)
$Fe_5Dy_{3-x}Ca_xO_{12-x}F_x$	12,400	12,399	12,396	12,398	12,396	(12,390)
$Fe_5Er_{3-x}Ca_xO_{12-x}F_x$	12,343	12,340	12,339	12,339	12,339	(12,338)
$Fe_5Yb_{3-x}Ca_xO_{12-x}F_x$	12,272	12,282	12,288	12,291	12,295	–

Étude magnétique. — Nous avons effectué sur les séries de grenats fluorés à base de Gd, Dy et Er la détermination des températures de Curie et de compensation et étudié leurs variations en fonction de x.

Les températures de Curie sont abaissées par l'introduction de calcium et de fluor dans le réseau des grenats; les écarts peuvent atteindre une dizaine de degrés par rapport aux grenats purs. La température de Curie étant essentiellement définie par les sous-réseaux magnétiques du fer qui ne subissent pas de modifications de composition puisque les substitutions portent sur la terre rare, il faut admettre que l'effet est dû à un affaiblissement des interactions d'échanges entre les ions Fe^{3+}, lié au remplacement des liaisons Fe—O—Fe par des liaisons Fe—F—Fe.



Les températures de compensation θ_c(°K), d'autre part, varient de façon sensible en fonction de x. La figure montre, à titre d'exemple, l'allure de ces variations dans le cas des grenats à base de dysprosium; les courbes passent par un minimum, et se terminent du côté des plus fortes valeurs de x par un palier dont le début correspond sans doute à la limite du domaine monophasé. Qualitativement, on peut expliquer ces variations par les modifications provoquées dans le sous-réseau magnétique de la terre rare par l'introduction d'ions Ca^{2+} non magnétiques, et par le relâchement des interactions de couplage de l'ensemble des ions magnétiques sous l'effet de la substitution de l'oxygène par le fluor.

Nous avons également représenté sur cette figure les variations de l'aimantation brute $\sigma = \sigma_s + \chi H$, dans un champ extérieur de 20 000 Oe, des échantillons de grenats de dysprosium. La décroissance à peu près

linéaire qui est observée pour des valeurs de x croissantes, s'interprète aisément par la diminution de la composante des moments magnétiques du sous-réseau des ions terres rares. En négligeant l'influence de l'introduction d'ions Ca^{2+} dans le sous-réseau c sur les interactions c— d, l'aimantation spontanée σ_s à chaque température est en effet donnée par la relation [(1), (6), (7)] :

$$\sigma_s = |(6-3x)J_c - (6J_d - 4J_a)|,$$

où J_c, J_d et J_a désignent respectivement les aimantations spontanées des ions Yt^{3+} et Fe^{3+} placés dans les sous-réseaux c, d et a.

Cette relation fait prévoir que dans certains cas, pour une température donnée, on pourra observer une annulation de l'aimantation, pour une valeur de x telle que $(6-2x)J_c = (6J_d - 4J_a)$; au-delà de cette valeur l'aimantation σ_s, ayant changé de signe en valeur absolue, devrait croître en fonction de x. Nous nous proposons de poursuivre nos études sur des grenats fluorés contenant deux terres rares afin de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) G. Villers, J. Loriers et C. Claudel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710; J. Loriers et G. Villers, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1590.

(2) G. Villers, R. Pauthenet et J. Loriers, *J. Phys.*, 20, 1959, p. 382.

(3) M. Robbins, S. Lerner et E. Banks, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 759.

(4) J. Loriers, J.-P. Denis et J.-P. Briffaut, Brevet français n° P. V. 96.709, 28 février 1967.

(5) N. Ichinose et Kurihara, *J. Phys. Soc. Japan*, 29, 1965, p. 1530.

(6) L. Néel, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

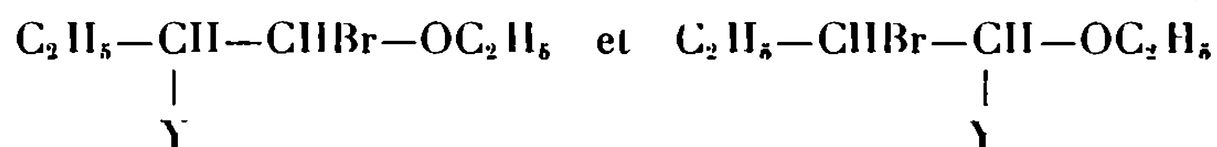
(7) R. Pauthenet, *Thèse*, Grenoble, 1957; *Ann. Phys.*, 3, nos 5-6, 1958, p. 424.

(Laboratoire des Terres Rares et Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du* N-*bromophtalimide sur les isomères* cis *et* trans *de l'éthoxy*-1 *butène*-1. Note (*) de MM. **Gilbert Peiffer**, **Émile Vincent** et **Michel Rajzmann**, présentée par M. Georges Champetier.

Le N-bromophtalimide s'additionne quantitativement sur les isomères *cis* et *trans* de l'éthoxy-1 butène-1 et conduit dans les deux cas à deux bromophtalimidoéthers : le bromo-1 phtalimido-2 éthoxy-1 butane (Rdt 55 %) et le bromo-2 phtalimido-1 éthoxy-1 butane (Rdt 45 %). La structure des produits a été établie par résonance magnétique nucléaire.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit l'action du N-bromophtalimide sur quelques éthers oxydes α-éthyléniques, le N-bromophtalimide s'additionnant quantitativement sur la double liaison. Dans le cas de l'éthyl-1 butène-1 on obtient deux composés d'addition parfaitement cristallisés de points de fusion 52 et 72°C. Les spectres infrarouges ainsi que l'analyse l'élémentaire de ces deux composés sont en tous points identiques, nous avons pensé qu'il s'agissait des isomères de position

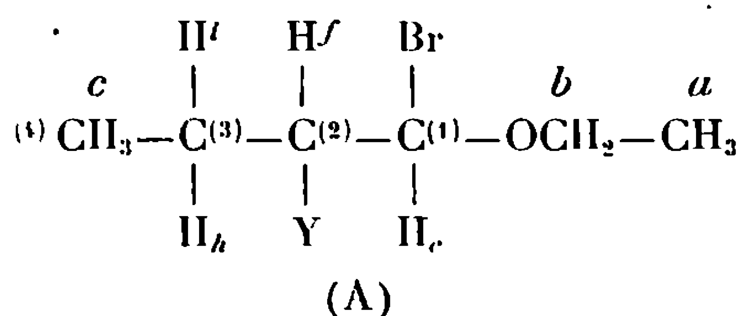


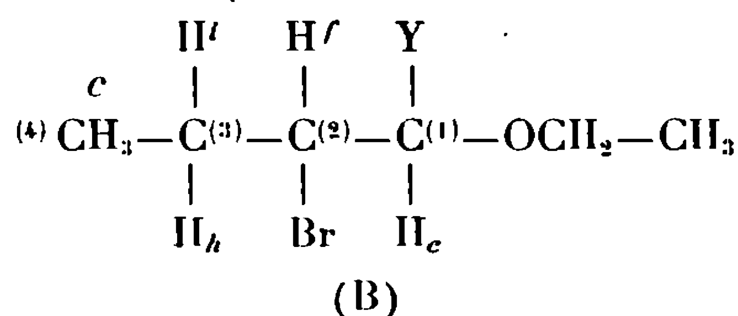
(Y, groupement phtalimido).

Ces isomères se forment dans les mêmes proportions que l'on additionne le N-bromophtalimide à l'isomère *cis* ou à l'isomère *trans* de l'éthoxy-1 butène-1. L'identification a pû être établie grâce à la résonance magnétique nucléaire.

L'étude a été faite à température ordinaire et à 100°C aux fréquences de résonance de 60 et 100 MHz. Les spectres réalisés à température élevée l'ont été dans l'hexachlorobutadiène. Dans tous les cas les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles à partir du signal du tétraméthylsilane pris comme référence interne.

Indiquons tout d'abord la numération des divers atomes de carbone et des divers protons dans les molécules A et B :





Le produit de point de fusion 72°C fournit un spectre relativement simple, par contre le spectre relatif à la fraction 52°C est plus complexe, il est formé par la superposition du spectre du produit fondant à 72°C et du spectre d'un produit de structure très voisine, on peut donc penser que ce dernier spectre correspond au mélange des produits A et B.

Le spectre du produit fondant à 72°C correspond à la structure A, ce spectre peut être décrit comme suit :

— 1,11 et $1,07.10^{-6}$: deux triplets correspondant respectivement aux méthyles *a* et *c*;

— $3,51.10^{-6}$: quadruplet correspondant au proton *b*;

— $4,92.10^{-6}$: multiplet résoluble au premier ordre correspondant au proton *f*.

Les couplages du proton *f* avec les protons *i* et *h* sont différents ce qui implique une conformation bloquée de la molécule.

— $5,31.10^{-6}$: doublet correspondant au proton *e*, le fait que ce proton soit démasqué est explicable par l'électronégativité très grande des substituants sur le carbone 1;

— 2,20 et $1,87.10^{-6}$: multiplet correspondant respectivement aux protons *i* et *h*, le proton *i* se trouvant en position *cis* par rapport au proton *f*, nous avons $J_{fi} < J_{fh}$. Effectivement les substituants brome et phtalimide sont très encombrants, ils vont être en position décalée par rapport à la liaison des carbones 1 et 2, cela est confirmé par le fait que les couplages J_{ef} et J_{fh} sont du même ordre de grandeur alors que J_{fi} est nettement plus faible.

Le spectre du produit de point de fusion 52°C est la superposition du spectre du produit A et du spectre du produit B. Il faut en effet rejeter la possibilité de conformères puisque les spectres du mélange ne sont absolument pas modifiés par élévation de température (vérification faite jusqu'à 120°C). On peut très aisément attribuer les signaux de résonance des protons de l'isomère B. La permutation des substituants brome et phtalimide va orienter différemment les protons dans l'espace. On constate en particulier que le proton *h* se trouve dans la région de l'espace soumise au courant de cycle du groupement phtalimido, ce qui a pour effet de le masquer (déplacement chimique : $1,65.10^{-6}$) alors que ce même proton dans l'isomère A se trouve pratiquement soustrait à cette influence (déplacement chimique : $1,87.10^{-6}$). Il en est de même des protons *f* et *e* : déplacements chimiques respectivement 4,92 et $4,74.10^{-6}$ pour l'isomère B et 5,44 et $5,31.10^{-6}$ pour les mêmes protons de l'isomère A. Par contre les protons *i* qui ne sont pas soumis à l'influence du courant de cycle présentent dans les deux isomères le même déplacement.

Nous avons groupé dans les tableaux ci-dessous les déplacements chimiques et les constantes de couplage :

TABLEAU I.

Déplacements chimiques.

	Déplacements chimiques ($\times 10^{-6}$).						
	SH_a.	SH_b.	SH_c.	SH_e.	SH_f.	SH_i.	SH_h.
Isomère A..............	1,11	3,51	1,07	5,31	4,92	2,20	1,87
» B..............	1,11	3,51	0,97	5,44	4,74	2,20	1,65

TABLEAU II.

Constantes de couplage en hertz.

	Constantes de couplage.					
	J_{fi}.	J_{ef}.	J_{fh}.	J_{ab}.	J_{ch}.	J_{ci}.
Isomère A...............	3,3	9,9	8	7	7	7
» B................	4	9,5	7,8	7	7	7

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le mélange d'isomères *cis* et *trans* est obtenu par décomposition thermique du diéthoxy-1.1 butane en présence d'hydrogénosulfate de potassium. La séparation des deux composés a été faite par distillation sur colonne à bande tournante. L'isomère *cis* est caractérisé en infrarouge par une bande d'absorption à 730 cm^{-1} alors que la bande caractéristique de l'isomère *trans* se situe à 940 cm^{-1}. L'addition du N-bromophtalimide sur ces isomères se fait selon la technique déjà décrite ([1]). La séparation des deux produits d'addition se fait par cristallisation fractionnée dans l'éthanol, le bromo-1 phtalimido-2 éthoxy-1 butane (F 72°C) cristallisant le premier.

Les produits obtenus sont :

— *cis* éthoxy-1 butène-1 ($C_6H_{12}O$); $É_{760}$ 93,5°C; n^{20} 1,4061; d_4^{20} 0,774; R.M., calculé 31,08, trouvé 31,7.

— *trans* éthoxy-1 butène-1 ($C_6H_{12}O$); $É_{760}$ 100,5°C; n_D^{20} 1,4070; d_4^{20} 0,777 R.M., calculé 31,08, trouvé 31,68.

— bromo-1 phtalimido-2 éthoxy-1 butane ($C_{14}H_{16}O_3NBr$); F 72°C; N %, trouvé 4,31, calculé 4,29; Br %, trouvé 24,06, calculé 24,54; Rdt 55 %

— bromo-2 phtalimido-1 éthoxy-1 butane ($C_{14}H_{16}O_3NBr$); F 52°C; N %, trouvé 4,25, calculé 4,29; Br %, trouvé 24,28, calculé 24,54; Rdt 45 %.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. C. TRAYNARD et G. PEIFFER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3735.

(*École de Chimie et Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'aldoéhters par réduction catalytique des cyanoéthers correspondants en présence de semicarbazide.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Claude Launay**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note, les auteurs étudient l'obtention d'aldoéthers à partir des cyanoéthers correspondants. La réduction s'effectue par l'hydrogène à température et pression ordinaire, en présence de semicarbazide qui capte l'aldimine formée transitoirement au fur et à mesure de sa formation; le catalyseur choisi est le nickel de Raney.

Si l'on introduit dans une molécule d'aldéhyde, une autre fonction capable d'en modifier les propriétés, le composé résultant présente, tant du point de vue théorique selon l'éloignement des deux fonctions, que du point de vue des applications pratiques, un intérêt accru. Par exemple, les aldéhydes α-alcoxylés (condensation en carbones supérieure à 8) présentent des propriétés olfactives intéressantes.

Différentes méthodes ont déjà été expérimentées afin de préparer les aldéhydes ω-alcoxypropioniques :

— par fixation directe d'un alcool sur l'acroléine, mais les rendements sont faibles [(1), (2)];

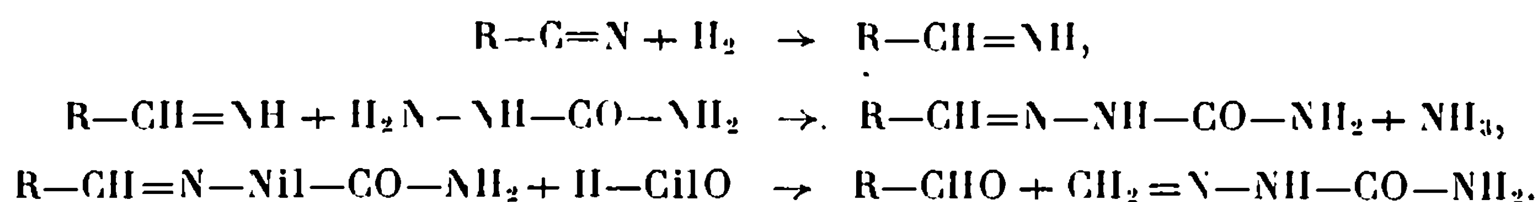
— par isomérisation catalytique des *m*-dioxannes (3); cette méthode donne de bons rendements dans certains cas particuliers, mais ne peut toutefois être généralisée.

H. Plieninger (4) a mis au point une méthode permettant l'obtention des aldéhydes par hydrogénation des nitriles en présence de nickel de Raney et de semicarbazide. Il se forme la semicarbazone de l'aldéhyde ayant même chaîne carbonée que le nitrile de départ.

Nous avons utilisé cette méthode, appliquée par Colonge et coll. à des nitriles δ-hydroxylés [(5), (6), (7)].

La semicarbazone formée est presque toujours isolable. De plus, l'échange avec une solution commerciale de formol (pH sensiblement égal à 4) permet d'éviter les risques de coupure au niveau de la fonction éther.

Nous avons ainsi transformé en aldoéthers les cyanoéthers ayant déjà fait l'objet d'une Note précédente (8). La réaction peut se schématiser par les équations suivantes :



$$R{-}C{=}N + H_2 \rightarrow R{-}CH{=}NH,$$

$$R{-}CH{=}NH + H_2N{-}NH{-}CO{-}NH_2 \rightarrow R{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2 + NH_3,$$

$$R{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2 + H{-}CHO \rightarrow R{-}CHO + CH_2{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2.$$

MODE OPÉRATOIRE. — Dans une fiole à hydrogéner d'un litre, on introduit successivement 0,3 mole de chlorhydrate de semicarbazide et 0,4 mole d'acétate de sodium dissous dans 200 ml d'eau. Puis on ajoute 0,1 mole de cyanoéther, de l'éthanol jusqu'à homogénéisation et environ 10 g de nickel de Raney. L'hydrogénation, faite à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, est poursuivie jusqu'à cessation d'absorption notable de l'hydrogène, soit pendant 4 à 5 h. Après avoir éliminé le catalyseur, par filtration, on obtient une solution limpide de coloration bleue, intense. On concentre cette solution en chassant l'alcool sous pression réduite : dans la plupart des cas, la semicarbazone précipite. On ajoute alors 100 ml d'une solution commerciale de formol, soit environ 1,1 mole de formaldéhyde. Le mélange réactionnel est alors agité pendant une heure : on obtient une solution limpide de coloration verte. On laisse reposer et on extrait à l'éther. L'extrait éthéré est séché sur sulfate de calcium anhydre. On chasse le solvant, puis distille sous pression réduite l'aldoéther obtenu.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Aldoéthers (**).	É (litt.) (°C/mm Hg).	É (tr.) (°C/mm Hg).	R (%).	F (°C) (semicarbazone) (*).
ω-éthoxypropanal	75-76/$_{760}$	70/$_{760}$	10	–
ω-*n*-propoxypropanal	88/$_{90}$	75/$_{760}$	11	–
ω-*n*-butyloxypropanal	92-95/$_{760}$	94/$_{760}$	17	–
ω-*n*-pentyloxypropanal	–	134/$_{700}$	22	–
ω-*n*-hexyloxypropanal	–	73/$_{57}$	25	–
ω-*n*-octyloxypropanal	–	82/$_{18}$	27	–
ω-*n*-nonyloxypropanal	–	146/$_{160}$	17	65
ω-*n*-décyloxypropanal	–	109/$_{10}$	19	70
ω-cyclohexyloxypropanal	–	104/$_{19}$	34	95
ω-benzyloxypropanal	–	109/$_{30}$	22	119
ω-*n*-phényléthoxypropanal	–	105/$_{13}$	22	125
ω-phénoxybutanal	–	98/$_{0,06}$	45	122
ω-phénoxyhexanal	–	105/$_{0,06}$	46	127

(*) Recristallisation dans l'alcool à 95°.
(**) Cyanoéthers correspondants, *voir* ([8]).
Parmi ces aldoéthers, dix d'entre eux n'ont pas encore été signalés à notre connaissance.

(*) Séance du 22 avril 1968.
([1]) H. SCHULZ, *Ang. Chem.*, 62, 1950, p. 105.
([2]) R. H. HALL, *Chem. and Ind.*, 1950, p. 775.
([3]) RONDESTVEDT et MANTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3307.
([4]) H. PLIENINGER, Ger. n° 957.029, 31 janvier 1957.
([5]) COLONGE, DESCOTES et PUTHET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2126.
([6]) COLONGE, CONSTANTINI et DUCLOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2007.
([7]) COLONGE et GUIGUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3886.
([8]) GAIFFE et LAUNAY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1496.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, E.N.S.C.P., *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'oxydation des hétérocycles par l'oxygène moléculaire. Hétérocycles azotés aromatiques.* Note (*) de MM. **Jean Drillat**, **Liberto Torrès** et **Ernest Bordier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation des dérivés de la pyridine selon un mécanisme radicalaire, est comparable à celle des dérivés homologues du benzène.
En phase liquide, des rendements élevés en hydroperoxyde et alcool correspondant, ont été obtenus.

Dans le cadre d'une étude comparée de l'oxydation des hétérocycles, en phase liquide, par l'oxygène moléculaire, nous avons abordé celle de la pyridine.

Leurs dérivés oxygénés sont susceptibles d'être intéressants sur le plan des applications pharmacologiques, et de la synthèse organique.

L'oxydation en phase liquide, par son aspect ménagé, conduit à un nombre restreint de produits formés, dont les rendements sont élevés.

Le mécanisme réactionnel doit être assez proche de celui de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, qui ont fait l'objet de nombreux travaux, tant en phase liquide [(1), (2), (3)] qu'en phase vapeur (4).

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de l'hétéroatome sur l'oxydabilité de ces composés.

Il semble, à notre connaissance, que peu de travaux aient été effectués dans ce domaine (5).

Les techniques d'oxydation en phase liquide, conduites à basse température (80 à 120°C) nécessitent en général l'utilisation de générateurs de radicaux libres (ADBN, stéarate de cobalt, de manganèse, etc.). Signalons toutefois que, pour certains dérivés tels que l'isopropyl-4 pyridine, nous avons obtenu une conversion appréciable voisine de 10 %, dès 100°C en l'absence d'initiateur.

Nos mesures ont été conduites parallèlement dans deux appareillages différents :

l'un fonctionnant en statique, dans lequel la vitesse d'absorption de l'oxygène à pression constante est suivie en fonction du temps; l'autre fonctionnant en dynamique, dans lequel l'oxygène préchauffé à la température de la réaction, est envoyé à débit constant à travers un verre fritté, dans le milieu réactionnel liquide.

Ces deux appareils possèdent un dispositif permettant des prélèvements en cours de réaction.

Les produits formés sont analysés et identifiés par chromatographie en phase vapeur, spectrographie infrarouge et R. M. N.

Les formules moléculaires ont été déterminées par ébulliométrie et microanalyse organique.

L'appareil fonctionnant en statique permet des conversions élevées, alors qu'en dynamique il est possible de poursuivre l'oxydation à un stade plus avancé (conversions plus faibles) avec une accumulation importante de produits.

Nous avons étudié parallèlement et systématiquement : la pyridine, les picolines, l'éthyl-2 pyridine et l'isopropyl-4 pyridine.

La pyridine semble, tout comme le benzène, assez difficile à oxyder. Les picolines présentent entre elles une réactivité comparable, et légèrement inférieure à celle de l'éthyl-2 pyridine. A 80°C, le volume d'oxygène absorbé au bout de 5 h est trois fois plus élevé pour l'isopropyl-4 pyridine que pour les picolines. Ceci traduit bien la différence de réactivité des carbones tertiaires par rapport aux carbones primaires ou secondaires.

L'isopropyl-4 pyridine conduit, en présence d'ADBN, ou de stéarate de manganèse, à des rendements supérieurs à 90 % en hydroperoxyde à 100°C. Ce dernier, stable à basse température se décompose en [pyridil-4]-2-propanol-2. A 120°C le rendement en hydroperoxyde n'est plus que 48 %. Ce résultat est confirmé par les mesures effectuées en dynamique à 120°C; après 24 h d'oxydation on obtient uniquement le [pyridil-4]-2-propanol-2.

L'hydroperoxyde et le carbinol ont pu être isolés, par cristallisation. Nous avons vérifié leur pureté, par chromatographie pour l'alcool, et iodométrie pour l'hydroperoxyde. Ce dernier se décomposant partiellement dans la colonne chromatographique. Il en est de même, d'ailleurs, pour l'hydroperoxyde de cumène.

Le [pyridil-4]-2-propanol-2, et l'hydroperoxyde sont des solides blancs, cristallisés, dont les points de fusion sont respectivement : 135-136 et 145-146°C.

En comparant les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'isopropyl-4 pyridine et du cumène, dans des conditions identiques, et compte tenu de ce qui a été publié sur les hydrocarbures aromatiques, le mécanisme réactionnel semble être radicalaire.

Le premier stade observable est constitué par l'hydroperoxyde ROOH ($R = C_8H_{10}N$), suivi de la formation de l'alcool ROH, à partir des radicaux $RO_2^{\cdot}$, $RO^{\cdot}$, ... [2].

Des travaux ont été entrepris à plus haute température dans un appareil sous pression.

Parallèlement, l'étude de la décomposition thermique de ROOH est effectuée afin de préciser le mécanisme de formation de l'alcool et les conditions d'accumulation de l'hydroperoxyde.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. Rouchaud, *Bull. Soc. chim. Belges*, 76, 1967, p. 171.

(2) N. M. Emmanuel, *The oxidation of hydrocarbons in the liquide phase*, Pergamon Press, London, 1965.

(3) J. Alagy, Mlle G. Clément et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1325.

(4) J. Jullien et Mme L. Minkevitch-Bonazzola, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1801.

(5) L. Leitis et Shimanskaya, *Lalvijas, P. S. R., Zinatum, Akad. Veslis*, 5, 1963, p. 567.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Département de Chimie industrielle, I.N.S.A.T., avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les organométalliques* ([2]). *Hydrogènes acides appartenant à des cycles γ-lactoniques saturés.* Note (*) de
Mme **Françoise Bourelle-Wargnier** et M. **Bernard Gastambide**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

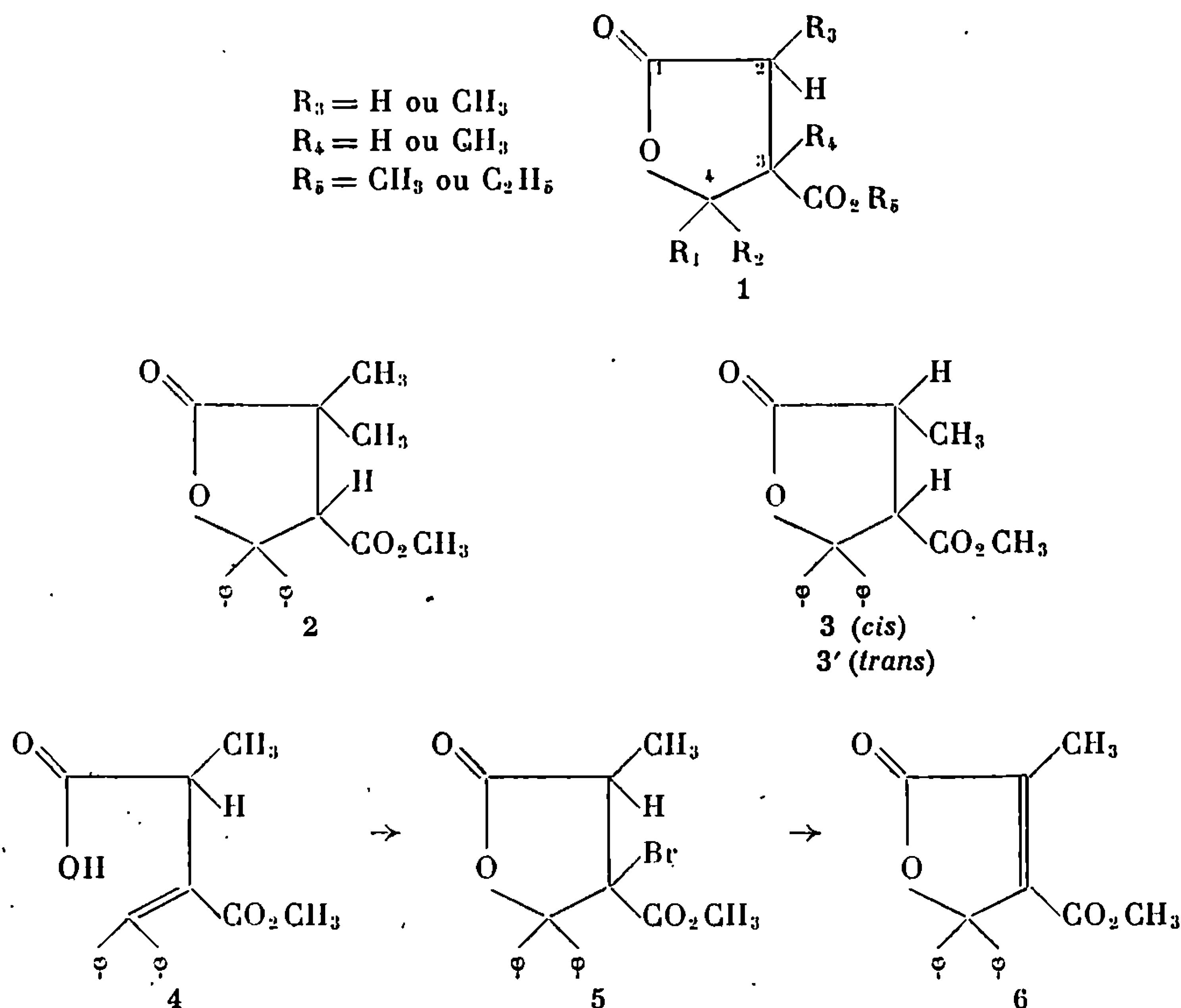
Les esters paraconiques 1, sous l'action de l'iodure de méthylmagnésium (Zerewitinoff), donnent lieu, comme cela a été montré précédemment, à des dégagements gazeux correspondant approximativement à une acidité. La responsabilité d'un atome d'hydrogène porté par le carbone 2 est ici prouvée. En effet, le test précédent appliqué au composé 2 est négatif, tandis que l'épimérisation de l'ester paraconique 3 en isomère 3′ est observée en étudiant les produits obtenus par hydrolyse de la solution magnésienne, une fois le dégagement gazeux terminé.

L'action d'un excès d'iodure de méthylmagnésium en solution dans l'oxyde d'isoamyle et le xylène sur les R_5-oxycarbonyl-3 butanolides 1 ($R_3 = H$), composés souvent appelés esters paraconiques, fait apparaître un dégagement gazeux correspondant approximativement à une molécule de méthane par molécule de substrat ([1]). On constate que le groupement ester et surtout la fonction lactonique sont très lentement attaqués car, après hydrolyse de la solution magnésienne, on récupère partiellement ([2]) le composé de départ 1. De plus, si l'on traite par de l'eau lourde le mélange provenant de l'action de l'organomagnésien sur un ester paraconique portant un méthyle sur le carbone 3, on retrouve le produit initial monodeutérié. Ces résultats constituent une preuve de l'existence d'un hydrogène acide porté par le cycle lactonique et ont limité les recherches décrites ici à l'étude des carbones 1 et 2.

Nous avons tout d'abord soumis le diméthyl-2.2 diphényl-4.4 paraconate de méthyle 2 au test de Zerewitinoff qui s'est révélé négatif, un dégagement gazeux inférieur à 0,1 molécule de méthane par molécule de substrat étant observé. Le composé 2 est préparé par réaction de Reformatsky entre le bromo-2 diméthyl-3.3 succinate de diméthyle et la benzophénone en présence de zinc en poudre. On isole, après chromatographie sur « Forisil », le produit désiré : F 138°; infrarouge : 1740 et 1780 cm^{-1}; R. M. N. ([3]) : gem-diméthyl à 0,98 et $1,28.10^{-6}$. Le diester bromé nécessaire est obtenu par action du diazométhane sur le composé issu de la bromuration ([4]), en présence de pentachlorure de phosphore, de l'acide diméthyl-2.2 succinique, lui même synthétisé selon la méthode préconisée par Le Moal et coll. ([5]).

Ayant ainsi montré que la présence d'un hydrogène sur le carbone 2 est nécessaire à l'obtention d'un test de Zerewitinoff positif, nous avons voulu préparer les isomères *cis-trans*, 3 et 3′ du méthyl-2 diphényl-4.4

paraconate de méthyle afin de les soumettre à l'action du magnésien et de détecter une éventuelle épimérisation.



La synthèse des composés 3 et 3′ est réalisée en partant du méthyl-2 succinate de diméthyle qui réagit selon Stobbe sur la benzophénone en présence de tert-amylate de sodium. On obtient ainsi l'acide-ester 4 : F 159° [6]. Une bromolactonisation effectuée sur cet acide en solution dans le bicarbonate de sodium aqueux conduit à l'ester paraconique halogéné 5 : Rdt 91 %; F 160°; infrarouge : 1755 et 1795 cm^{-1}. L'action de la pyridine sur le composé 5 engendre la lactone éthylénique 6 : Rdt 61 %; F 144°; infrarouge : 1660, 1730 et 1770 cm^{-1}, qui s'hydrogène quantitativement en présence de charbon palladié avec formation stéréospécifique de l'isomère probablement *cis* 3 : F 157°; infrarouge : 1735 et 1780 cm^{-1}; R. M. N. : 1,22 (3 H) doublet (J = 7 Hz), 2,82 (1 H) quintuplet, 3,29 (3 H) singulet et $4,18.10^{-6}$ (1 H) doublet (J = 7 Hz). L'hydrogénation du composé éthylénique 6 par le zinc et l'acide acétique [7] conduit à un mélange contenant, entre autres produits, 44 % d'isomère 3 et 34 % d'isomère 3′, mélange dont la composition est déterminée d'après le spectre de résonance magnétique nucléaire. Une succession de chromatographies préparatives sur couche mince de silice permet d'isoler l'isomère probablement *trans* 3′ : F 104°; infrarouge : 1735 et 1775 cm^{-1}; R. M. N. : 1,28 (3 H) doublet (J = 7 Hz), 3,48 (3 H) singulet, (1 H) multiplet par-

tiellement caché par le pic précédent et $3,96.10^{-6}$ (1 H) doublet (J = 10,5 Hz). Il convient de signaler que l'action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney et de pyridine ([8]) sur le composé 5 conduit également à un mélange contenant notamment 15 % d'isomère 3 et 35 % d'isomère 3'.

Cette méthode de synthèse a été employée dans trois autres séries pour la préparation des composés suivants ayant la structure 1; nous avons mentionné en fin de tableau deux produits obtenus par réaction de Reformatsky entre le bromo-2 méthyl-3 succinate de diméthyle ([9]) et la dibenzylcétone.

$R_1 = R_2$.	R_3.	R_4.	R_5.	Formules analogues à
φ............	H	H	CH_3	6, 7, 8, 3
φ............	H	H	C_2H_5	6, 7, 8
φ............	CH_3	H	C_2H_5	6, 7, 8, 3
φ-CH_2.......	CH_3	H	CH_3	3, 3'

L'iodure de méthylmagnésium réagit sur le méthyl-2 diphényl-4.4 paraconate de méthyle 3 avec un dégagement gazeux correspondant à 0,73 molécule de méthane par molécule de substrat. Après hydrolyse de la solution magnésienne, on recueille un mélange de produits qui contient au moins 35 % de composé de départ 3 et 14 % d'isomère 3'. Les produits 3 et 3' sont isolés par chromatographie sur couche mince de silice et caractérisés grâce à leurs points de fusion et spectres infrarouges comparés.

Ces résultats expérimentaux constituent la preuve de la formation lors de l'action de l'organomagnésien, d'un anion porté par le carbone 2 ou d'un énolate issu de la fonction lactonique ([10]).

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) B. Gastambide, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 702.

(2) F. Bourelle-Wargnier et B. Gastambide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1405.

(3) Les spectres R. M. N. sont réalisés à 60 Mc dans le chloroforme deutérié, les déplacements chimiques δ étant mesurés avec le tétraméthylsilane comme référence interne; les constantes de couplage sont exprimées en hertz.

(4) A. Kandiah, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1223.

(5) H. Le Moal, A. Foucaud, R. Carrie, J. Hamelin et C. Sevellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 579.

(6) A. M. El Abbady et H. H. Mousa, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 928.

(7) K. Tsuda et R. Hayazu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6582.

(8) C. S. Rondestvedt et C. D. Vernooy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4878.

(9) F. Henin-Vichard et B. Gastambide (sous presse).

(10) Tous les composés cités, à l'exception de l'acide-ester 4, semblent non décrits jusqu'alors et ont donné des analyses centésimales satisfaisantes.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences, B. P. 347, *Reims, Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la longueur de la chaîne sur la réactivité des cétones aliphatiques vis-à-vis de l'ion borohydrure.* Note (*) de MM. **Patrick Geneste**, **Gérard Lamaty** et **Bernard Vidal**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude de l'addition nucléophile de l'ion BH_4^- sur un certain nombre de cétones aliphatiques non ramifiées a permis de mettre en évidence, dès que la longueur de la chaîne est au moins égale à trois atomes de carbone, l'existence dans l'état initial de la réaction d'un repliement de chaîne permettant la formation de pseudocycles à six éléments.

Peu de travaux systématiques ont été consacrés jusqu'à présent à l'analyse conformationnelle des dérivés aliphatiques.

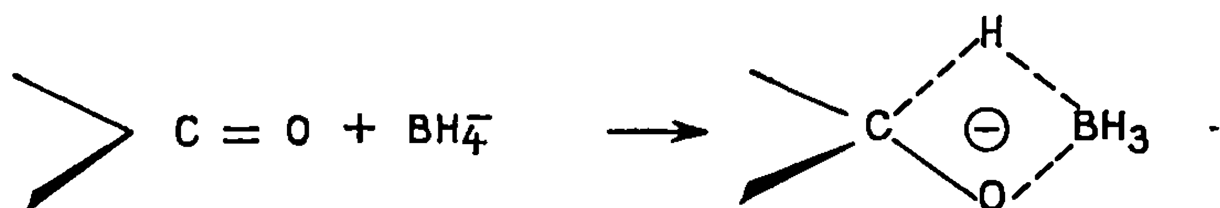
Il faut cependant noter que Delpuech s'est attaché à étudier le comportement d'halogénures d'alcoyle dans les réactions de substitutions nucléophiles [1] tandis que Dippy [2] et Smith [3] se sont intéressés à la fonction carboxyle (saponification, estérification, force des acides). Tous ces auteurs ont abouti à la conclusion qu'il existait un repliement de chaîne à partir d'un certain nombre d'atomes de carbone.

Aucune étude systématique n'a, à notre connaissance, été effectuée sur les dérivés carbonylés aliphatiques pour lesquels un tel phénomène peut pourtant être envisageable. A la suite des travaux sur la réactivité des carbonyles effectués dans le laboratoire [[4] à [8]], nous nous sommes alors proposés d'étudier l'influence de la chaîne carbonée sur le centre réactionnel, en suivant cinétiquement l'addition nucléophile de l'ion borohydrure sur les dérivés carbonylés RCOR et RCOR′, où R et R′ sont des chaînes carbonées non ramifiées.

Les résultats cinétiques obtenus selon la méthode décrite par Brown [9] et modifiée par Geneste et Lamaty [[7], [8]] sont les suivants :

Cétones.	k (l.mole^{-1}.mn^{-1}). 15°.	25°.	35°.	E_a (kcal/mole).	$\Delta H^{\neq}$ à 25° (kcal/mole).	$\Delta S^{\neq}$ (u. e.).
CH_3—CO—CH_3	0,320	0,558	0,931	9,4 ∓ 0,5	8,8 ∓ 0,5	—25 ∓ 1
CH_3—CO—C_2H_5	0,245	–	0,730	9,6	9,0	—24
CH_3—CO—C_3H_7	0,148	0,257	0,430	9,4	8,8	—26
CH_3—CO—C_4H_9	0,130	–	0,391	9,6	9,0	—25
CH_3—CO—C_5H_{11}	0,135	–	0,399	9,5	8,9	—26
CH_3—CO—C_6H_{13}	0,142	–	0,403	9,2	8,6	—27
CH_3—CO—C_7H_{15}	0,141	–	0,404	9,3	8,7	—27
C_2H_5—CO—C_2H_5	0,117	–	0,342	9,5	8,9	—26
C_3H_7—CO—C_3H_7	0,0433	–	0,123	9,2	8,6	—29
C_4H_9—CO—C_4H_9	0,0373	–	0,106	9,3	8,7	—29
C_2H_5—CO—C_3H_7	0,0722	–	0,205	9,2	8,6	—28
C_2H_5—CO—C_4H_9	0,0720	–	0,201	9,1	8,5	—29
C_3H_7—CO—C_4H_9	0,0427	–	0,122	9,3	8,7	—29

La variation des grandeurs thermodynamiques est faible et leur discussion n'est pas possible; il semble toutefois que la variation de $\Delta G^{\neq}$ soit due plutôt à un effet entropique qu'à une variation d'enthalpie. L'examen du tableau montre, en outre, que lorsque $\Delta H^{\neq}$ augmente, $\Delta S^{\neq}$ diminue ainsi qu'on l'observe fréquemment. Malgré cela, les variations importantes des constantes de vitesse sont parfaitement significatives à la précision de nos mesures ($\mp$ 1 % sur les constantes de vitesse). Il est alors intéressant de classer les cétones en cinq séries conservant un groupe alcoyle constant et de comparer les rapports des constantes de vitesse des cétones successives dans chaque série. Nous mettons ainsi en évidence l'influence d'une seule chaîne sur la réactivité du centre réactionnel. Ces rapports valent respectivement : 0,45 à 0,5 pour le passage $C_1 \rightarrow C_2$ (sauf dans les séries $RCOCH_3$ et RCOR qui font intervenir l'acétone); 0,6 pour le passage $C_2 \rightarrow C_3$ et $> 0,9$ pour le passage $C_3 \rightarrow C_4$. Sur la base du mécanisme réactionnel proposé par Geneste et Lamaty [(7), (8)], faisant intervenir un état de transition à quatre centres :

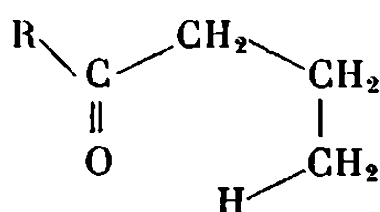


l'effet inductif peut expliquer la décroissance de réactivité due au passage d'une chaîne en C_1 à une chaîne en C_2. Le σ^* de Taft (10) étant nul par définition pour un groupe CH_3, prend la valeur — 0,10 pour un groupe C_2H_5. Par contre, il n'est plus possible d'expliquer la décroissance de réactivité lorsqu'on passe ensuite de C_2 à C_3 pour laquelle σ^* ne varie pratiquement plus. Ce phénomène remarquablement constant dans toutes les séries nécessite dont l'intervention, soit :

a. d'un effet stérique :

Nous pouvons envisager comme l'a fait Delpuech (1) l'hypothèse selon laquelle les parois de la cage de solvatation agissent comme une membrane élastique et tendent à donner aux molécules à longue chaîne une forme la plus ramassée : c'est-à-dire une forme cyclique du type cyclohexanique conformément à la règle des six de Newman (11).

Dans l'état initial de la réaction se formerait donc un système cyclique :



qui rendrait plus difficile le passage d'une hybridation sp_2 à sp_3. Dans l'état de transition l'atome de B et les hydrogènes qui lui sont liés viennent heurter le proton formant le cycle;

b. d'un effet hyperconjugatif :

Cette conformation cyclique entraînerait nécessairement une stabilisation plus grande de l'état initial par recouvrement des orbitales σ des liaisons C—H en α du carbonyle et son orbitale π [la libre rotation étant en partie supprimée au niveau de la liaison $C(O)—C_\alpha$] [(7), (8)].

Si ces deux effets interviennent de façon prépondérante dans la décroissance de réactivité lors du passage C_2 à C_3, nous ne devons constater aucun changement de réactivité lorsque nous augmenterons par la suite la chaîne carbonée d'une unité. Effectivement, le passage d'une chaîne de trois atomes de carbone à quatre atomes de carbone se fait pratiquement sans modification importante de réactivité. La structure cyclique reste en effet possible par l'intermédiaire du groupe méthylène situé en γ du carbonyle.

Le comportement particulier de l'acétone n'a pas pu jusqu'alors être interprété. Des études sont en cours grâce en particulier à l'utilisation d'autres nucléophiles (6) pour vérifier ces différents résultats.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) J. J. Delpuech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1611 et références citées.
(2) J. F. Dippy, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1223.
(3) H. A. Smith et J. P. Reynolds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2464.
(4) J. Jullien et G. Lamaty, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1023.
(5) P. Geneste et G. Lamaty, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4633.
(6) G. Lamaty et J. P. Roque, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 5293.
(7) P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 669.
(8) P. Geneste, *Thèse*, Montpellier, 1967.
(9) H. C. Brown et K. Ichikawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 373.
(10) J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, Inc., New-York, 1963, p. 222.
(11) M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4783; K. C. Loening, A. B. Tarret et M. S. Newman, *Ibid.*, 74, 1952, p. 3929.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polarographie de benzocyclanones.* Note (*) de Mlle **Michèle Lévy** et M. **Vakaba Touré**, transmise par M. Max Mousseron.

On décrit les polarogrammes obtenus en solution aqueuse de pH 1 à 13 pour l'α-tétralone et l'α-indanone. On observe la présence de deux vagues en milieu très acide.

Nous avons entrepris l'étude polarographique des benzoeyclanones afin de comparer le mécanisme de leur réduction électrochimique avec celui de l'acétophénone.

Les travaux consacrés à l'étude polarographique de l'acétophénone sont nombreux [(1), par exemple]. Nous avons dû cependant reconsidérer en détail les caractéristiques de réduction de cette cétone pour disposer de résultats homogènes auxquels puissent être immédiatement confrontés ceux des benzocyelanones.

L'appareil utilisé est un polarographe à potentiel contrôlé «AMEL» Mod. 462, muni d'une électrode à goutte de mercure dont les caractéristiques sont $m = 1{,}18$ mg/s et $t = 2{,}09$ s. Les solutions de pH inférieurs à 2 sont préparées à partir de HCl et KCl 0,1 M (2); une force ionique constante de 0,5 est obtenue par addition des quantités adéquates de KCl. Pour le domaine de pH de 2 à 13, nous utilisons les tampons de Britton-Robinson à force ionique constante 0,5 préparés selon (3). La concentration en cétone est de $2{,}39 \cdot 10^{-4}$ mole/l et la teneur en éthanol, nécessaire pour assurer la dissolution, de 0,7 %.

Nous présentons dans la présente Note des résultats concernant l'acétophénone, l'α-tétralone et l'α-indanone. La benzosubérone et la benzocyclooctènone sont également en cours d'étude.

Tableau I.

Vague I.			Vague II.		
pH.	$-E_{1/2}$ V.	i_{lim} μa.	pH.	$-E_{1/2}$ V.	i_{lim} μa.
0,98.....	1,05	0,48	7,90.....	1,52	1,10
1,82.....	1,14	0,48	9,00.....	1,56	1,06
2,45.....	1,22	0,51	10,60.....	1,61	1,02
3,90.....	1,27	0,60	11,85.....	1,64	0,81
5,30.....	1,35	0,60	12,60.....	1,64	0,52

Acétophénone. — Pour les valeurs de pH de 0,98 à 5,00, on note une vague unique (**I**). A pH 5,00 apparaît une deuxième vague (**II**) aux potentiels plus négatifs. De pH 5,00 à 7,10, le polarogramme présente deux vagues; la hauteur de la vague **I** diminue et à pH 7,10, elle a totalement disparu. A partir de pH 7,10 on n'observe que la vague **II**.

Les caractéristiques quantitatives des vagues sont rassemblées dans le tableau I.

L'analyse logarithmique de la vague **I** a été effectuée. La variation de E en fonction de log $i^{2/3}/i_{\text{lim}} - i$ est donnée par une droite de pente comprise entre 60 et 65 mV jusqu'à pH 5,30. La pente est ensuite supérieure.

α-TÉTRALONE. — A pH 0,98, on note deux vagues (**Ia** et **Ib**) de hauteurs sensiblement égales, assez difficiles à distinguer sur le polarogramme mais nettement séparées sur la courbe dérivée. De pH 0,98 à 1,98, les deux vagues se rapprochent et à partir de 2,50, elles sont confondues en une vague unique **I**. A pH 5 apparaît une nouvelle vague (**II**) pour des potentiels plus négatifs. De pH 5 à 9, la vague **II** augmente de hauteur tandis que la vague **I** diminue et disparaît complètement à pH 9.

Les données quantitatives sont groupées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Vagues I.				Vague II.		
pH.	$-E_{1/2}$ V.	i_{lim} μa.		pH.	$-E_{1/2}$ V.	i_{lim} μa.
0,98......	0,96 (I a)	0,36 (I a)	0,34 (I b)	7,90......	1,50	1,20
1,79......	1,04 (I a)	0,34 (I a)	0,26 (I b)	9,00......	1,54	1,04
2,50......	1,10 (I)	0,46 (I)		11,85......	1,62	0,72
3,54......	1,20	0,46		12,80......	1,62	0,60
5,56......	1,38	0,70				
6,64......	1,41	0,50				

L'analyse logarithmique de la vague **Ia** a été effectuée, pour les pH 0,98 et 1,79 : on obtient une droite de pente 64 mV. La vague **Ia** est une vague de diffusion : l'intensité du courant limite est en effet proportionnelle à la racine carrée de la hauteur de la colonne de mercure. Par contre, la vague **Ib** ne semble pas être une vague de diffusion pure.

TABLEAU III.

Vagues I.				Vague II.		
pH.	$-E_{1/2}$ V.	i_{lim} μa.		pH.	$-E_{1/2}$ V.	i_{lim} μa.
0,98......	1,13 (I a)	0,90 (I a)	0,60 (I b)	6,20......	1,57	1,07
2,50......	1,25	0,90	–	9,00......	1,64	0,99
3,80......	1,34	0,86	–	11,85......	1,68	0,65
4,50......	1,38	0,84	–	12,80......	1,68	0,60
5,30......	1,45	0,82	–			

α-INDANONE. — A pH 0,98, le polarogramme présente deux vagues de hauteurs sensiblement égales (**Ia** et **Ib**). La hauteur de la vague située vers les potentiels les plus réducteurs (**Ib**) diminue avec l'augmentation du pH et à 2,5 elle a totalement disparu. A ce pH, la hauteur de la vague **Ia** est sensiblement la même qu'à pH 0,98. De 2,5 à 5,30, on note seulement la vague **Ia**. A pH 5,30, il apparaît une autre vague (**II**) aux potentiels plus réducteurs. De 5,30 à 6,20, on observe les deux vagues **Ia** et **II**,

la première diminuant rapidement de hauteur à partir de 5,30 pour disparaître complètement à 6,20. A partir de 6,20, on note seulement la vague **II**.

Le détail de l'évolution des caractéristiques des vagues en fonction du pH est groupé dans le tableau III.

Nous avons vérifié le caractère de diffusion de la vague **Ia** à pH 3,4 et de la vague **II** à pH 6,20. L'analyse logarithmique de la vague **Ia** a été effectuée. La pente de la droite obtenue pour les pH 0,98 à 5,30 est de 60 mV.

Discussion. — Il faut souligner la présence de deux vagues **Ia** et **Ib** en milieu très acide sur les polarogrammes de l'α-tétralone et de l'α-indanone alors que, dans les mêmes conditions, le polarogramme de l'acétophénone ne révèle qu'une vague.

L'analyse logarithmique effectuée dans l'hypothèse d'une réduction réversible suivie d'une dimérisation rapide [(4), (5)] conduit au même résultat pour les vagues **Ia** des deux benzoeyelanones que pour la vague **I** de l'acétophénone. Il est donc probable que les vagues **Ia** correspondent au même mécanisme de réduction suivie de dimérisation en pinacol. L'origine de la vague **Ib** devra être élucidée.

De pH 2,5 à 5, on observe une vague unique pour l'α-tétralone et l'α-indanone : dans le premier cas, elle résulte de la réunion des deux vagues **Ia** et **Ib**; dans le deuxième cas, elle résulte de la disparition complète de la vague **Ib**.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) S. G. Mairanovskii et V. N. Pavlov, *Russian J. Phys. Chem.*, 38, 1964, p. 980; I. A. Korshunov, A. S. Kirillova et Z. B. Kuznetsova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24, 1950, p. 551; E. Laviron et J.-C. Lucy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2202.

(2) R. Bates, *Determination of pH*, Wiley and Sons, New York, 1963, p. 156.

(3) C. Frugoni, *Gazz. chim. ital.*, 87, 1957, p. 403.

(4) S. G. Mairanovskii, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdcl. Khim. Nauk*, 1961, p. 2140.

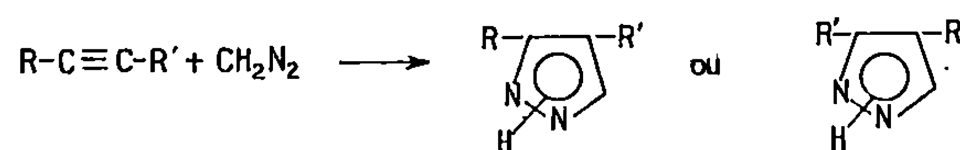
(5) J. Koutecky et V. Hanus, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 20, 1955, p. 124.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

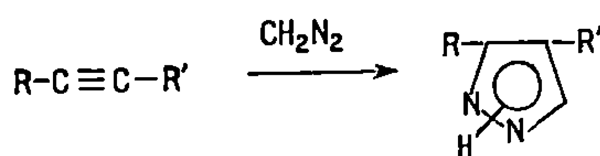
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazométhane sur divers composés acétyléniques activés.* Note (*) de MM. **Jean Bastide**, **Jean Lematre** et **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

La cycloaddition du diazométhane sur des composés acétyléniques activés par une ou plusieurs fonctions (alcools, cétones, esters, etc.) conduit à des pyrazoles mono ou disubstitués. Le sens de l'addition correspond aux prévisions que l'on peut faire en tenant compte de la polarisation de l'acétylénique.

L'addition du diazométhane sur des composés acétyléniques peut conduire à deux pyrazoles isomères :



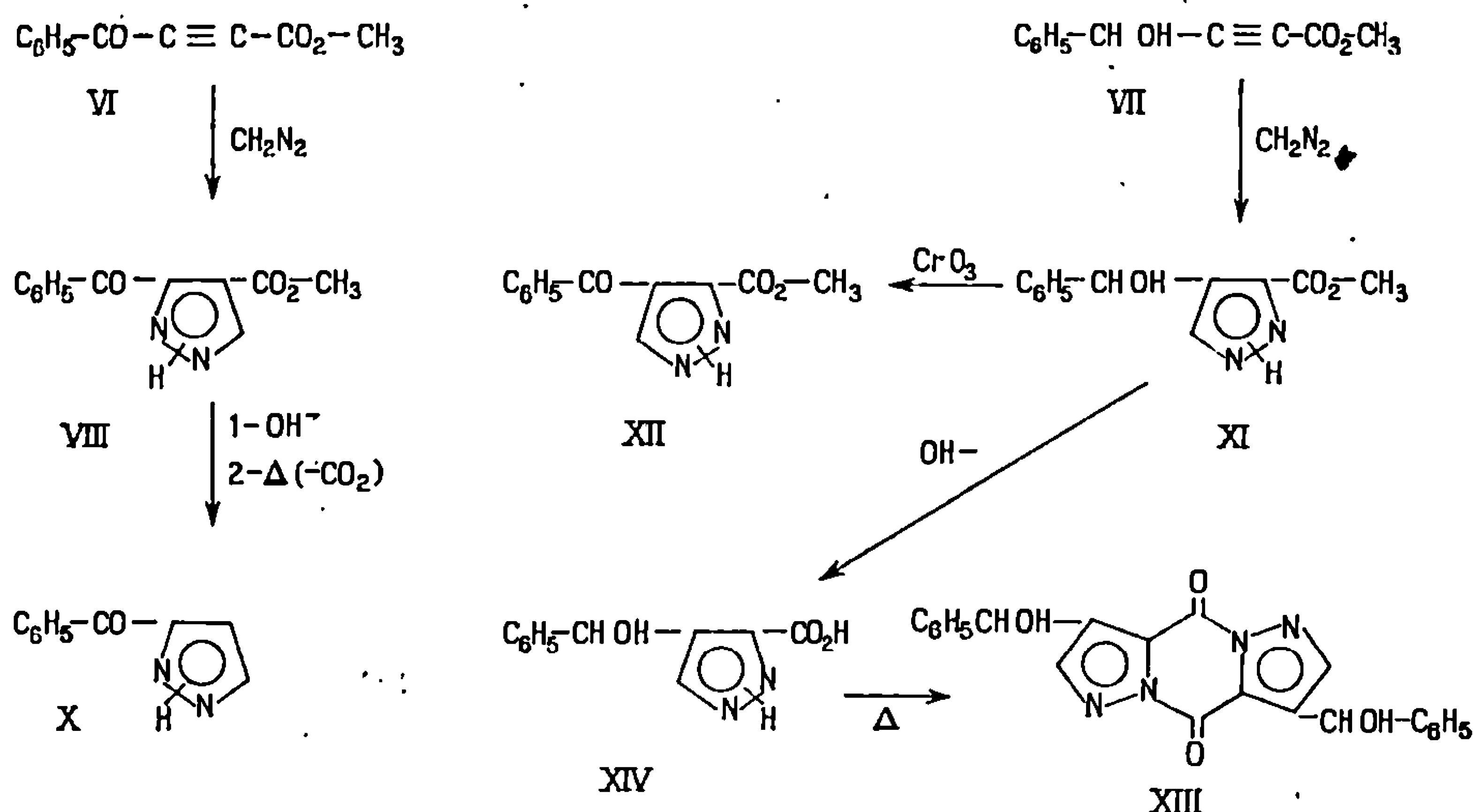
Dans les principales études réalisées, la cycloaddition est décrite comme donnant de façon prépondérante l'un des pyrazoles isomères [(1) à (4)]. Nous avons étudié l'addition à température ambiante d'une quantité stœchiométrique de solution éthérée de diazométhane sur plusieurs composés acétyléniques, dont la synthèse a déjà été décrite; les résultats suivants ont été obtenus :



Acétyléniques (synthèse).	R.	R'.	Pyrazoles obtenus. F (°C).	Analyse.	N % cal.	N % tr.	Rdt (%).
(I) (3)....	C_6H_5–CHOH–	H	54-55	$C_{10}H_{10}N_2O$	16,08	16,26	15
(II) (3)...	C_6H_5–C(=O)–	H	95	$C_{10}H_8N_2O$	16,27	16,24	95
(III) (5)...	*p*-CH_3O–C_6H_4–C(=O)–	H	90-91	$C_{11}H_{10}N_2O_2$	13,85	13,92	95
(IV) (3)...	C_6H_5–CHOH–	C_6H_5–CHOH	–	–	–	–	0
(V) (3)...	C_6H_5–C(=O)–	C_6H_5–C(=O)–	165	$C_{17}H_{12}N_2O_2$	10,1	10,2	60
(VI) (4)...	–CO_2CH_3	C_6H_5–CHOH–	108	$C_{12}H_{12}N_2O_3$	12,06	11,89	70
(VII) (4)...	C_6H_5–C(=O)–	–CO_2CH_3	128	$C_{12}H_{10}N_2O_3$	12,17	11,95	95

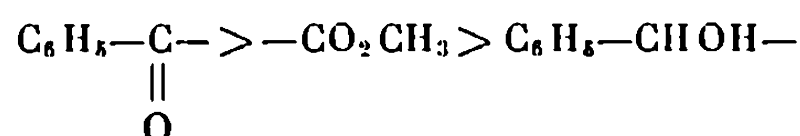
Nous n'avons obtenu dans chaque cas qu'un seul des deux pyrazoles isomères de position : le sens de l'addition est univoque dans les exemples étudiés; on n'observe pas de méthylation des acétyléniques « vrais ».

Les pyrazoles monosubstitués obtenus à partir des acétyléniques vrais (I), (II) et (III) sont substitués en 3 ([5]) : le spectre R. M. N. montre un système AB ($J_{4,5} = 2$ Hz) ([7]). Le sens d'addition était prévisible d'après la polarisation de la triple liaison. La différence de rendement lors des réactions de cycloaddition sur (I), (II) et (III), met en évidence l'effet activant supérieur du carbonyle. Ceci est confirmé par la différence de réactivité entre (IV) et (V) ([6]) (Rdt 0 et 60 %).



La cycloaddition du diazométhane sur (VI) et (VII) conduit respectivement à (VIII) et (XI). L'oxydation de (XI) par l'anhydride chromique permet d'obtenir (XII) (F 134°). L'hydrolyse de (VIII) suivie d'une décarboxylation donne (X) identique au pyrazole obtenu à partir de (II). Ainsi se trouve confirmée la structure benzoyl-3 ([5]) carbométhoxy-4 pyrazole pour (VIII). Le pyrazole (XII) isomère de (VIII) a donc la structure inverse, ainsi que (XI). Ceci est confirmé par le fait que l'acide obtenu par hydrolyse de (XI) donne par chauffage une dioxopipérazine (XIII) (F 278-280°).

En conclusion, le sens de la cycloaddition du diazométhane sur les composés acétyléniques est conforme aux polarisations induites sur la triple liaison par les groupements activants. Dans le cas des acétyléniques disubstitués la variation du pouvoir des substituants impose une orientation préférentielle dans l'ordre suivant :



$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- > -CO_2CH_3 > C_6H_5-CHOH-$$

(*) Séance du 8 avril 1968.

([1]) A. N. Kost et I. I. Grandberg, *in* A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New-York and London, 6, 1966, p. 381.
([2]) K. Van Auwers et O. Ungemach, *Chem. Ber.*, 1933, p. 1205.
([3]) K. Bowden et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 953.
([4]) E. R. H. Jones, T. U. Shen et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 230.
([5]) P. Rutan et G. E. May, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2017.
([6]) L. I. Smith et K. L. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 159.
([7]) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.

(Service de Chimie organique, Collège Scientifique Universitaire, chemin de Villeneuve, Perpignan, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de phényl-1 cyclopropylcétones en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Georges Combaut** et **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Les phényl-1 cyclopropylméthyl et éthylcétones s'isomérisent en présence de Cl_3Al en cétones α, β-éthyléniques *trans*.

L'étude du comportement de cyclopropylalcoylcétones dans la réaction de Schmidt [1] ou de Beckmann [[1], [2]] a permis de mettre en évidence la migration du groupement cyclopropyle. Lors de ces réarrangements 1-2, on n'observe ni la formation de dérivés éthyléniques, ni l'extension de cycle bien connue dans d'autres types de réactions [[3], [4]].

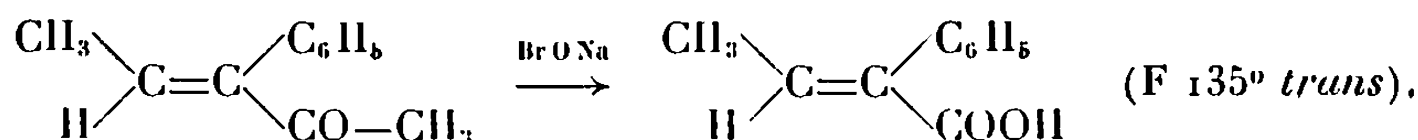
Il était intéressant de voir quels seraient les produits obtenus si l'on soumettait ces cétones aux conditions d'isomérisation utilisées pour la transposition d'alcoylphénylcétones [5].

Nous avons préparé la phényl-1 cyclopropylméthylcétone (I *a*) ($É_{0,7}$ 65°; Rdt 85 %; 2.4 DNP, F 131-132°) à partir du phényl-1 cyclopropane nitrile [[1], [6]]. Cette cétone (pureté supérieure à 99 %, colonne « XE 60 » à 170°) a été traitée à 100° par 2,5 moles de chlorure d'aluminium anhydre pour une de cétone selon le mode opératoire déjà décrit [5]. Ces conditions ont été choisies à la suite d'une étude préalable [7] qui a permis de montrer qu'il y avait une transformation notable de la cétone de départ.

L'étude du spectre infrarouge du mélange obtenu indique la présence de quatre cétones [$\nu_{C=O}$ (CCl_4) 1715, 1704, 1698 et 1678 cm^{-1}]. La chromatographie en phase vapeur effectuée sur colonne « XE 60 » confirme la présence de quatre dérivés dont l'un (2e pic) est dû à la cétone de départ non isomérisée. Le premier produit élué est la méthylbenzylcétone (II *a*) provenant d'une réaction de dégradation consécutive à la transposition. Le quatrième pic a pu être attribué, à partir du spectre R.M.N., effectué sur le mélange, à la phényl-3 pentène-3 one-2 (solvant $CDCl_3$: δ_{CH_3} $1{,}75.10^{-6}$, $J = 7$ Hz, δ_{CO-CH_3} $2{,}3.10^{-6}$, δ_H $7{,}2.10^{-6}$, $J = 7$ Hz et $\delta_{C_6H_5}$ $7{,}5.10^{-6}$, singulet) que nous avons synthétisée.

Par déshydratation en présence d'acide formique de l'hydroxy-3 phényl-3 pentanone-2 (oxime, F 81°), préparée selon une technique déjà indiquée à propos d'autres cétols [8], on obtient la phényl-3 pentène-3 one-2 identique (chromatogramme, infrarouge, R.M.N.) à la cétone (III *a*) de transposition qui n'était pas connue [semicarbazone, F 160°, spectre infrarouge, $\nu_{C=O}$ (CCl_4) = 1698 et 1678 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ = 1623 cm^{-1}]. L'oxydation de cette cétone au moyen d'hypobromite de sodium, nous a permis d'isoler l'acide méthylatropique, F 135°. K. Nilsson et coll. [9] ont montré

que cet acide avait la structure *trans*, l'acide isomère de structure *cis* fondant à 99° :



Il en résulte que la cétone (III *a*) a également la structure *trans*, ce qui est confirmé par les spectres infrarouge et R.M.N.

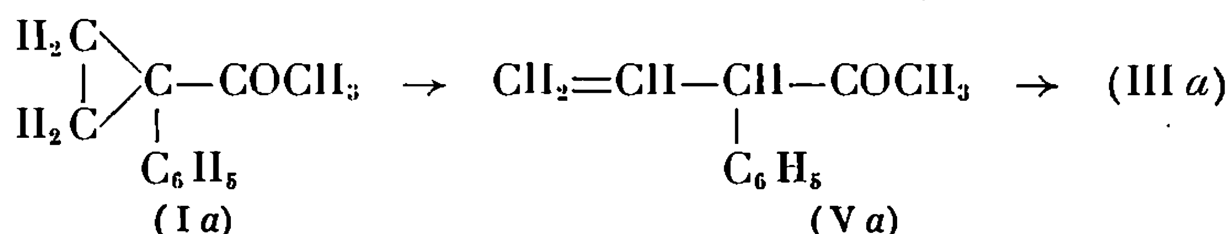
Dans le tableau suivant, nous avons indiqué les quantités de chacune des cétones présentes en fonction du temps de réaction. Les valeurs ont été obtenues à partir de la courbe d'intégration du chromatogramme. Elles sont en parfait accord avec celles calculées par R.M.N. en se basant sur l'intensité des pics méthyles des groupements acétyles.

Transposition de la phényl-1 cyclopropylméthylcétone à 100° *en présence de* 2,5 moles *de* Cl_3Al *pour* 1 mole *de cétone.*

Temps de réaction.	$C_6H_5—CH_2—COCH_3$ (II *a*).	H_2C, H_2C >C—$COCH_3$, C_6H_5 (I *a*).	(IV *a*).	CH_3, H >C=C< C_6H_5, $COCH_3$ (III *a*).
15 mn	7	56	12	24
30 »	7	54	10	29
1 h	13	33	10	44
2 »	33	7	10	49

Ces résultats montrent que la cétone (IV*a*) non identifiée se forme au début de la réaction dans une proportion qui reste invariable quel que soit le temps de contact; alors que les quantités de méthylbenzylcétone (II*a*) et de cétone éthylénique (III *a*) augmentent au détriment de la cétone cyclopropanique qui se transpose.

Le produit principal obtenu à la suite de l'ouverture du noyau cyclopropanique est la phényl-3 pentène-3 one-2 (III*a*) et non la phényl-3 pentène-4 one-2 (V*a*) normalement attendue lors de l'ouverture acido-catalysée du noyau cyclopropanique [([10]), ([11])].



Ce résultat est analogue à celui obtenu par J. P. Freeman ([12]) qui, lors de l'isomérisation de la mésityl-phényl-2 cyclopropylcétone obtenait la phényl-3 propénylmésitylcétone et non la cinnamylmésitylcétone. Un déplacement de la liaison éthylénique du même type que celui invoqué par J. P. Freeman ([12]) rendrait compte de la formation de (III *a*) à partir de (V*a*). Cette hypothèse est en cours de vérification.

Des résultats similaires sont obtenus avec la phényl-1 cyclopropyléthylcétone.

(*) Séance du 17 avril 1968.

(1) S. C. Bunce et J. B. Cloke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2244.
(2) J. D. Roberts et V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3176.
(3) M. Julia, Ch. Descoins et Cl. Risse, *Tetrahedron*, 8, 1966, p. 443.
(4) M. C. Caserio et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3671.
(5) C. Monpetit, L. Giral et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 4142.
(6) M. S. Newman, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1379.
(7) A. Taulemesse, *Diplôme d'Études approfondies*, Montpellier, 1966.
(8) I. Elphimoff-Felkin et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1047.
(9) K. Nilsson et S. Sternhell, *Acta Chemica Scand.*, 19, 1965, p. 612 et 2441.
(10) G. Büchi et D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 750.
(11) R. C. Fuson et F. N. Baumgartner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3255.
(12) J. P. Freeman, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 538.

(*Laboratoire associé n° 82, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-SIXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1968
TABLES SEMESTRIELLES

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1968

NOTES DES MEMBRES OU CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations préférentielles des iodoformyl-thiophènes et de l'iodo-3 diformyl-2.5 thiophène.* Note (*) de MM. **Claude Pigenet**, **Roger Guilard** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Georges Champetier.

Un examen des valeurs (3,19, 2,50, 3,32, 2,61, 2,84, 2,51 et 3,80 debye) des moments électriques, en solution benzénique à 25°C (pour $P_E + P_A = R_D$), des iodo-3, -4, -5 formyl-2 thiophènes, iodo-2, -4, -5 formyl-3 thiophènes et de l'iodo-3 diformyl-2.5 thiophène a permis de préciser leur conformation préférentielle. Les moments électriques des iodo-2 et -3 thiophènes sont de 1,18 et 1,04 D et celui de la dihydro-4.5 méthyl-5 cyclopenta-[*b*] thiophénone-6, un composé de conformation nécessairement SO-*cis*, est de 3,90 D [(*cf.* (1)].

Diverses études ont déjà été effectuées par Lumbroso et coll. sur les moments électriques de dérivés du thiophène [(2) à (6)] et du furanne [(2) et (6)]. Tandis que le formyl-2 thiophène est exclusivement, et le formyl-3 thiophène préférentiellement (pour les 3/4 de ses molécules), sous la forme *s-cis* (SO-*cis*) (5), le furfural serait surtout sous la conformation *s-trans* (OO-*trans*) [*cf.* (6)].

Pour simplifier l'écriture nous désignerons par le « symbole » $(\mathbf{I_i}, \mathbf{F_j})$ un iodo-*i* formyl-*j* thiophène, par ThH le thiophène non substitué, par $\mathbf{I_i}$ l'iodo-*i* thiophène et, enfin, par $(\mathbf{M_3}, \mathbf{A_2})$ la dihydro-4.5 méthyl-5 cyclopenta-[*b*] thiophénone-6 que l'on peut considérer du point de son moment dipolaire comme équivalent au méthyl-3 acétyl-2 thiophène *s-cis*.

Dans les équations *vectorielles* qui suivent, M indique un moment calculé et μ un moment mesuré.

$(\mathbf{I_i}, \mathbf{F_j})$ peut exister, en principe, sous deux conformations planes SO-*cis* $(\mathbf{F_c})$ et SO-*trans* $(\mathbf{F_t})$ et $(\mathbf{M_3}, \mathbf{A_2})$ seulement sous la forme $\mathbf{A_c}$. Pour calculer leurs moments M(**c**) ou M(**t**) nous avons supposé :

$$M(\mathbf{I_i}, \mathbf{F_j}) = M(\mathbf{i}) + M(\mathbf{j}) + \mu(\mathrm{ThH}) + \Delta M, \quad (1)$$

où

$$M(\mathbf{i}) = \mu(\mathbf{I_i}) - \mu(\mathrm{ThH}) \quad \text{supporté par } C(i) - I,$$

$$M(\mathbf{j}) = \mu(\mathrm{Ph{-}CHO}) \ \text{si } j = 2 \text{ ou } 3 \quad ou \quad \mu(\mathrm{CH_2{=}CHCHO}) \ \text{si } j = 3,$$

selon que l'on considère ou non le thiophène comme un *pseudobenzène* [*voir* (2)];

$$\Delta M = M(S \ldots O) + M(I \ldots O), \quad (2)$$

expression dans laquelle M(S...O) et M(I...O) résultent de la participation de schémas d'interaction contenant $C-\bar{O}$ et, respectivement, $\overset{+}{S}=C$ et $\overset{+}{I}=C$.

On peut évaluer les termes M(S...O) et M′(S...O) présents dans les formyl-2 et formyl-3 thiophènes à partir des moments de (**M₃**, **A₂**), (**I₃**, **F₂-c**); (**I₂**, **F₃-t**) et (**I₄**, **F₃-c**) [7] :

$$M(\mathbf{M_3}, \mathbf{A_2}) = \mu(\text{PhCOMe}) + \mu(\text{méthyl-3 thiophène}) + M(S\ldots O)$$

ou

$$M(\mathbf{M_3}, \mathbf{A_2}) = \mu(\text{ThH}) + \mu(\text{indanone-1}) + M(S\ldots O).$$

On trouve, si l'on prend $\mu(\text{ThH}) = 0{,}54\ \text{D}$ [2], μ(méthyl-3 thiophène) = 0,82 D, μ(indanone-1) = 3,31 D [8] et pour les dimensions nécessaires aux calculs celles trouvées pour le thiophène [9] et le groupe C—CHO du *furfural* [10] :

$$M(S\ldots O) = 0{,}2 \pm 0{,}1\ \text{D}, \qquad M'(S\ldots O) = 0{,}2\ \text{D}.$$

Le moment d'interaction présent dans la *p*-iodoacétophénone [$\mu = 2{,}23$ D [7]] étant pratiquement nul, on a négligé le terme M(I...O) dans tous les dérivés ($\mathbf{I_i}$, $\mathbf{F_j}$) [2].

2. Sur ces bases, qui nous paraissent suffisamment sûres, on calcule pour les moments des formes SO-*cis* et SO-*trans* des iodo-*i* formyl-*j* thiophènes et de l'iodo-3 diformyl-2.5 thiophène ($\mathbf{I_3}$; $\mathbf{F_2}$, $\mathbf{F_5}$) :

Composé [a].	M(SO-*cis*).	M(SO-*trans*).	μ(exp.).
($\mathbf{I_3}$, $\mathbf{F_2}$)........	3,3	4,2	3,19 D
($\mathbf{I_4}$, $\mathbf{F_2}$)........	2,2	(2,8)	2,50
($\mathbf{I_5}$, $\mathbf{F_2}$)........	3,4	2,2	3,32
($\mathbf{Cl_5}$, $\mathbf{F_2}$).......	3,3	1,7	3,24 [5]
($\mathbf{I_2}$, $\mathbf{F_3}$) [b].....	3,8	2,6	2,61
($\mathbf{I_4}$, $\mathbf{F_3}$) [b].....	2,8	3,9	2,84
($\mathbf{I_5}$, $\mathbf{F_3}$) [b].....	2,2	2,6	2,51

Composé.	M(2c, 5c).	M(2t, 5t).	M(2c, 5t).	M(2t, 5c).	μ(exp.).
($\mathbf{I_3}$; $\mathbf{F_2}$, $\mathbf{F_5}$) [c]........	4,0	0,7	0,6	2,3	3,80

[a] Produits synthétisés, et dont la configuration a été établie par R. M. N., par Guilard, Fournari et Person [11].

[b] Les valeurs de M indiquées ont été calculées en prenant $M(j = 3) = \mu(\text{Ph—CHO})$; celles obtenues en adoptant $M(j = 3) = \mu$ (acroléines *s-cis* ou *s-trans*) = 2,6 ou 3,11 D en diffèrent peu [*cf.* [5]].

[c] Pour ce composé **2** et **5** représentent les formyles fixés aux carbones 2 et 5 du cycle thiophénique.

Comme nous pouvions le prévoir [et l'avions d'ailleurs admis lors d'*un* des calculs de M(S...O)] ($\mathbf{I_3}$, $\mathbf{F_2}$) a la conformation SO-*cis* (**c**) et ($\mathbf{I_2}$, $\mathbf{F_3}$) la conformation SO-*trans* (**t**).

($\mathbf{I_4}$, $\mathbf{F_2}$), ($\mathbf{I_5}$, $\mathbf{F_2}$) [et ($\mathbf{Cl_5}$, $\mathbf{F_2}$)] sont surtout sous la conformation **c**, ce qui confirme la forme SO-*cis* proposée précédemment pour le formyl-2 thiophène : pour ce composé, contrairement au furfural, le spectre infrarouge n'indique qu'un seul isomère de rotation [12] : on n'observe pas

de décoalescence de la raie R. M. N. relative au proton aldéhydique, même à — 80°C, en opérant en solution dans l'acétone ([13]).

Comme prévu (I_4, F_3) est sous la forme **c**. Il semble que, comme le formyl-3 thiophène, (I_5, F_3) existe sous les deux conformations **c** et **t**, en équilibre.

Excluant (**2t, 5c**) et (**2t, 5t**, (I_3; F_2, F_5) existe surtout sous la conformation (**2c, 5c**). La fraction de (**2c, 5t**) présente est moindre que pour le diformyl-2.5 thiophène car, pour le dérivé iodé, (**2c, 5t**) n'est pas identique à (**2t, 5c**) .

(*) Séance du 22 avril 1968.

([1]) C. Andrieu, Y. Mollier et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Résumé de communication, n° 4 *b*, 1968, p. 29.

([2]) H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198.

([3]) H. Lumbroso et C. Andrieu, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 131.

([4]) H. Lumbroso et P. Pastour, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1279 (Erratum, *Ibid.*, 262, série C, 1966, p. 237).

([5]) H. Lumbroso, D. M. Bertin, M. Robba et B. Roques, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 36.

([6]) C. Pigenet, J.-P. Morizur, Y. Pascal et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).

([7]) Les *o*-halogénoacétophénones sont surtout sous la conformation *s-trans* : *cf.* V. Baliah et K. Aparajithan, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 2177.

([8]) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

([9]) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard et J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectroscopy*, 7, 1961, p. 58.

([10]) F. Mönning, H. Dreizler et H. D. Rudolf, *Z. Naturforsch.*, 20 *a*, 1965, p. 3123.

([11]) R. Guilard, P. Fournari et M. Person, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4121.

([12]) C. Andrieu, Communication privée à l'un de nous (H. L.).

([13]) Mme M. L. Martin, C. Andrieu et G. J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 698.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Laboratoire de Polarographie Organique associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électroniques des alliages* Bi-Sb *à faible taux d'antimoine.* Note (*) de Mme **Éliane Dupart** et M. **André Marchand**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La structure des bandes d'énergie électronique des alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ varie d'une manière remarquable en fonction du taux x d'antimoine. Alors que les bandes de valence et de conduction du bismuth pur se recouvrent légèrement, il semble (1) que ce recouvrement diminue quand x

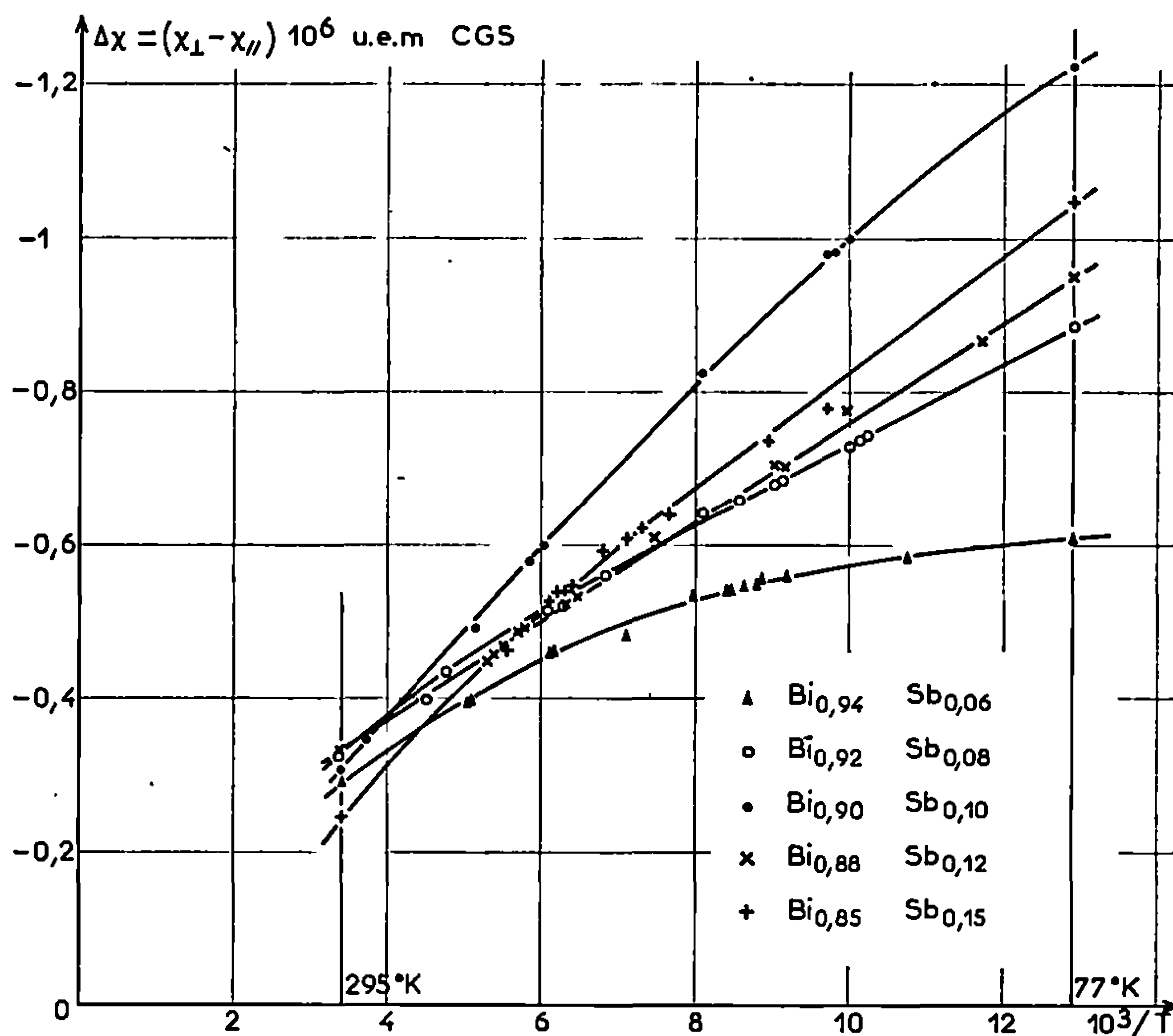


Fig. 1. — Variation thermique de l'anisotropie magnétique des divers alliages.

augmente, et s'annule lorsque x est voisin de 0,05. Il apparaît alors une bande interdite dont la largeur croît avec x.

Afin de préciser les détails de cette structure, nous avons entrepris l'étude (2) des propriétés électriques, magnétiques et galvanomagnétiques de solutions solides monocristallines correspondant à $0{,}06 \leq x \leq 0{,}15$. Cette première Note présente les résultats expérimentaux relatifs au diamagnétisme et à la résistivité électrique.

Les susceptibilités magnétiques principales étant désignées par $\chi_{\parallel}$ (suivant l'axe ternaire) ([3]) et $\chi_{\perp}$ (perpendiculaire à cet axe), l'anisotropie $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ a été mesurée entre 77 et 293°K par la « méthode de l'angle critique » de Krishnan ([4]). Ces résultats ont été complétés, dans le même domaine de température, par la mesure directe (mais moins précise)

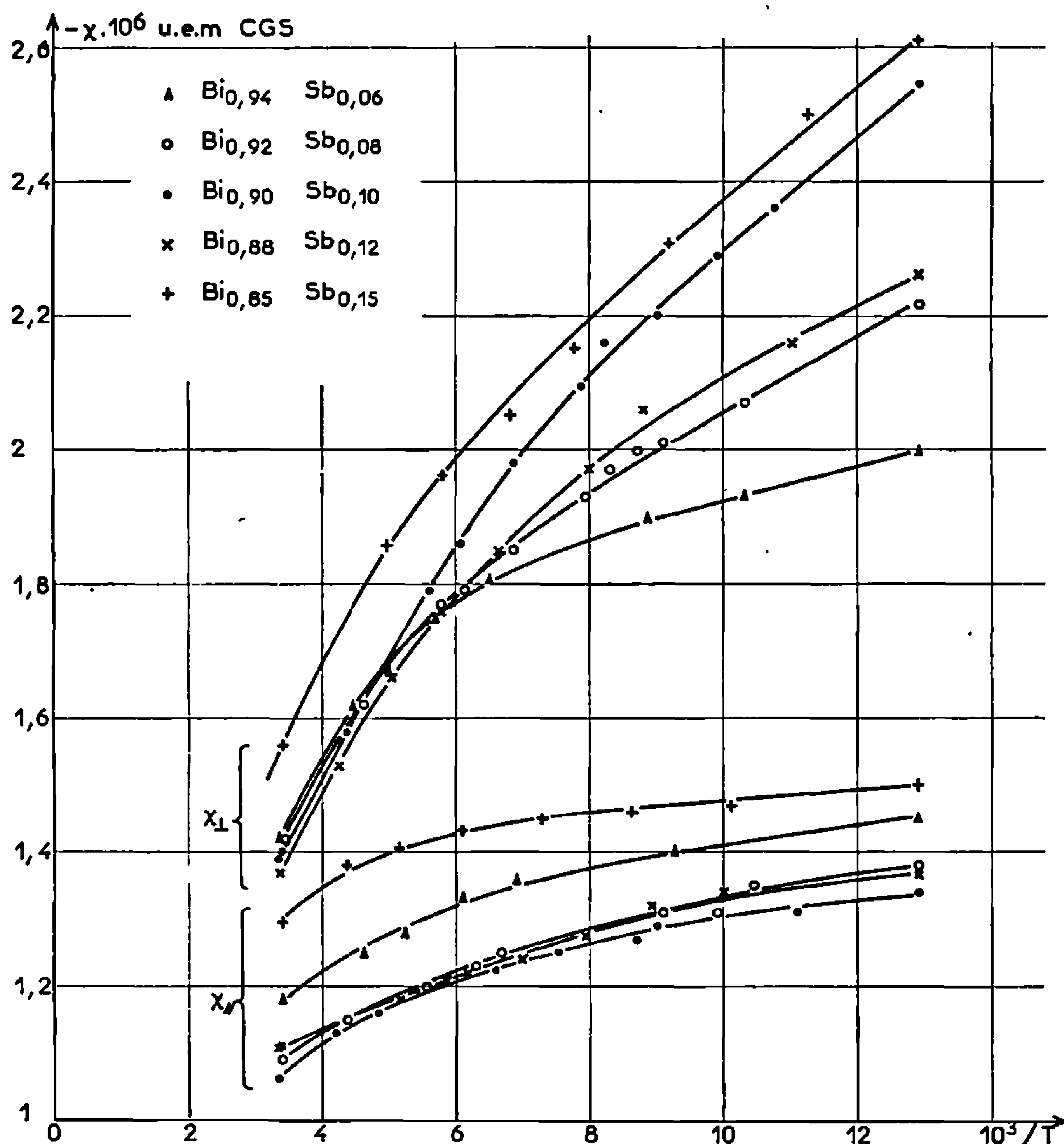


Fig. 2. — Variation thermique des susceptibilités $\chi_{\perp}$ et $\chi_{\parallel}$ des divers alliages.

(Les courbes représentant les variations des alliages contenant 8 et 12 % d'antimoine sont pratiquement confondues.)

de $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$, avec un appareil ([5]) utilisant la méthode de Faraday. Les figures 1 et 2 représentent respectivement les variations de $\Delta\chi$ et de $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ en fonction de l'inverse $1/T$ de la température.

La variation des susceptibilités principales en fonction du taux x d'antimoine à 293 et à 77°K est représentée sur la figure 3, où ont également été reproduites les courbes obtenues par Verkin et ses collaborateurs ([6]) à 4,2°K. L'ensemble de nos résultats confirme et complète ceux des auteurs antérieurs [([6]), ([7])]. On vérifie en particulier que les susceptibilités sont

pratiquement indépendantes de x à température ordinaire. Par contre, à 77°K, $\chi_\perp$ présente un maximum pour $x = 0,10$, maximum moins accentué d'ailleurs que celui observé par Verkin et ses collaborateurs à 4,2°K pour $x = 0,075$, et attribué par eux à la disparition du recouvrement des bandes de valence et de conduction.

La résistivité ρ_1 (mesurée pour un courant électrique perpendiculaire à l'axe ternaire) varie en fonction de la température comme le montre

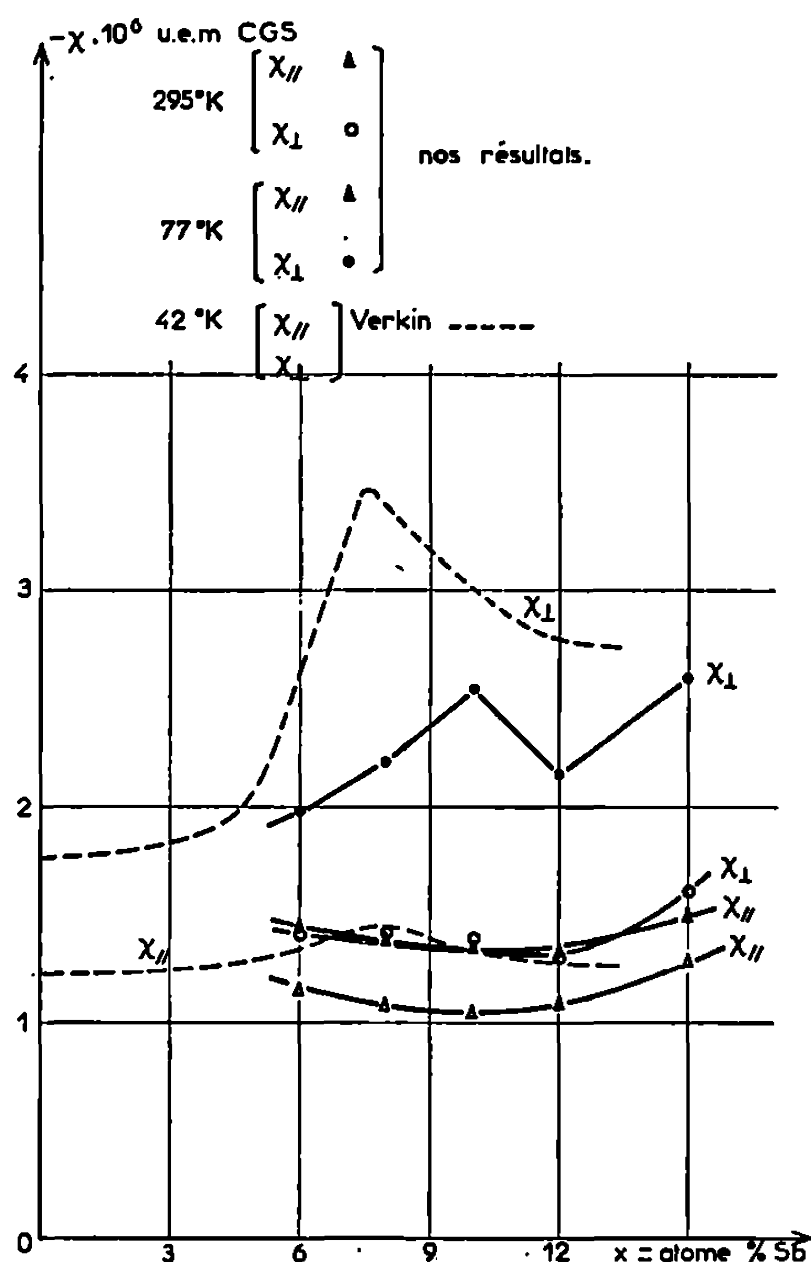


Fig. 3.

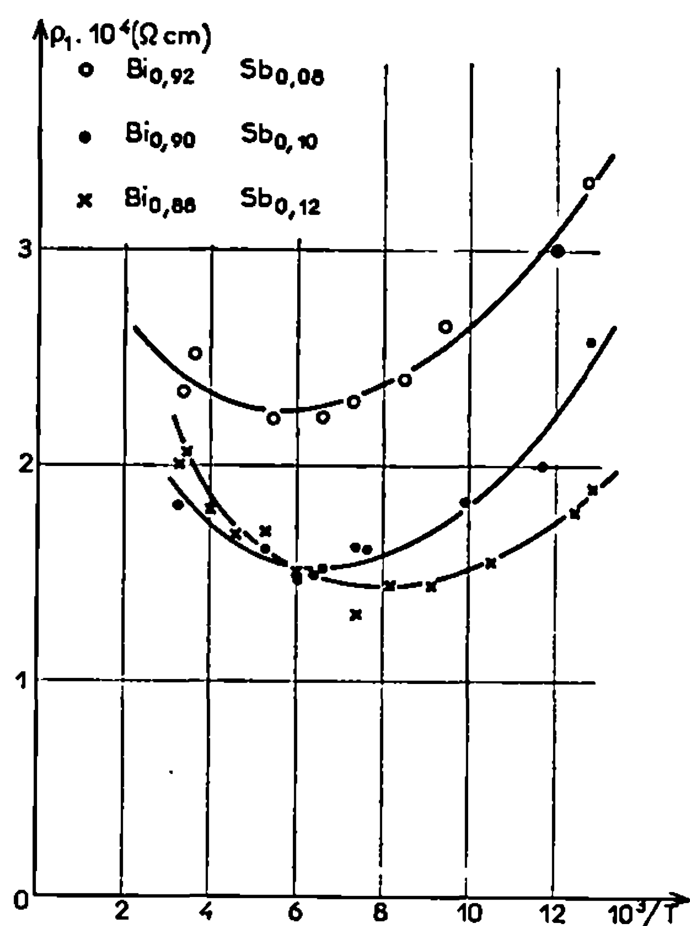


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation des susceptibilités magnétiques $\chi_\perp$ et $\chi_\parallel$ en fonction du taux d'antimoine.

Fig. 4. — Variation thermique de la résistivité électrique ρ_1.

la figure 4, et présente vers 140°K un minimum déjà signalé par d'autres auteurs [(1), (8)]. Mais ρ_1 est, à 77°K, une fonction décroissante du taux d'antimoine, ce qui est en contradiction avec les observations antérieures [(1), (8)].

Il n'est possible d'interpréter ces divers résultats qu'en tenant compte de l'ensemble des propriétés électroniques de ces alliages : une prochaine Note décrira leurs propriétés galvanomagnétiques.

(*) Séance du 17 avril 1968.

([1]) A. L. JAIN, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1518.

([2]) Ce travail constitue une partie de l'étude menée par Mme E. Dupart en vue du grade de Docteur-Ingénieur.

([3]) Le réseau cristallin de ces alliages est rhomboédrique.

([4]) K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 294, 1934-1935, p. 265; R. POINTEAU et E. POQUET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 546; N. LUMBROSO-BADER, *Thèse de Docteur ès Sciences physiques*, Paris, 1956.

([5]) A. PACAULT, J. DUCHENE et J. BAUDET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3641.

([6]) B. I. VERKIN, L. B. KUZ'MICHEVA et I. V. SVECHKAREV, *J. E. T. P.; Letters*, 6, 1967, p. 225.

([7]) D. SHOENBERG et UDDIN, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 156, 1936, p. 687-701.

([8]) D. BROWN et F. K. HEUMANN, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 6; M. DUGUE, *Thèse de doctorat de 3e cycle*, Bordeaux, 1964.

Institut de magnéto-chimie
(Brivazac),
Pessac (Gironde.)

PHYSICOCHIMIE DES SOLIDES. — *L'oxydation du graphite étudiée par la diffraction des électrons lents.* Note (*) de M. **Gérard David**, Mme **Jacqueline Escard** et M. **Stanislas Goldsztaub**, présentée par M. Georges Chaudron.

Différents auteurs ([1]) ont étudié, par microscopie optique et microscopie électronique, l'oxydation du graphite, dans l'air ou dans l'oxygène, à des pressions de quelques torrs. Ils ont montré que les faces 0001 du graphite, qui cristallise dans le système hexagonal, ne sont pas réactives vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, et que l'attaque a lieu uniquement sur les faces du prisme et des pyramides, provoquant un recul des gradins de clivage, ainsi que l'apparition, puis la croissance, de puits polygonaux.

Il nous a paru intéressant de rechercher s'il en serait de même aux très basses pressions d'oxygène, et si l'on pourrait, en utilisant la diffraction des électrons de faible énergie, mettre en évidence l'oxydation superficielle dans l'enceinte même où elle aurait lieu.

Le graphite naturel se présente sous la forme de plaquettes dans lesquelles seules les faces 0001 sont suffisamment développées pour pouvoir être examinées aux électrons lents. Lander et Morrison ([2]) ont signalé que, par cette méthode, on ne décelait pas de chimisorption de l'oxygène. Des échantillons de graphite, que nous avions oxydé avant leur introduction dans le diffracteur, ont donné des diagrammes semblables à ceux du graphite fraîchement clivé. Les enregistrements de l'intensité de la tache 00, en fonction de la tension d'accélération des électrons, sont semblables avant et après oxydation. Ils permettent de fixer dans les deux cas, le potentiel interne à une valeur voisine de 19 V. Cette valeur est la même que nous avions déjà obtenue pour le pyrographite recuit sous pression ([3]).

Afin de tourner ces difficultés, nous nous sommes alors adressés à des considérations de symétrie. La symétrie des diagrammes obtenus avec les électrons de faible énergie dépend de celle des plans structuraux intéressés par les électrons incidents. Dans le cas du graphite, comme dans celui de la molybdénite que nous avons étudié ([4]), la symétrie des plans structuraux pris par paire est ternaire, mais ils se déduisent les uns des autres par une opération 6_3, de sorte que l'ensemble du cristal appartient à une classe hexagonale.

Un cristal de graphite de Madagascar clivé très soigneusement de façon à présenter une surface sans gradins sur une plage de l'ordre de 1 mm² (section du faisceau d'électrons) donne un diagramme de symétrie ternaire. L'oxydation devrait se traduire par une attaque et un recul des

contre-marches qui existent sur les plages voisines. Des plans structuraux de parité différente pourraient ainsi être rendus accessibles aux électrons.

Les diagrammes donnés par des plans structuraux de parité différente se déduisant les uns des autres par une rotation de 60°, la symétrie observée lors de la présence simultanée des plans de différente parité serait hexagonale.

Le même effet résulterait de l'attaque du plan graphitique de surface à partir de défauts ponctuels.

Expérimentalement, l'oxydation d'une plage ternaire observée en incidence normale a été réalisée en maintenant le cristal immobile. Un chauffage préalable de l'échantillon jusqu'à 1000° n'entraînait aucun changement dans la symétrie. L'oxygène très pur, obtenu par diffusion à travers une paroi d'argent, est ensuite admis à une pression dynamique de 10^{-5} torr, tandis que l'échantillon est chauffé par bombardement électronique de son support en molybdène. La composition des gaz en présence est connue à tout instant grâce à un filtre de masses quadrupolaire.

Sur un premier échantillon, on a effectué tout d'abord une oxydation à 520° pendant 20 mn. Après refroidissement et rétablissement du vide à 10^{-9} torr, le diagramme reste inchangé. Si l'on oxyde ensuite à 580° pendant 30 mn, on observe, au contraire, un passage très net à la symétrie sénaire, due à la coexistence de deux diagrammes ternaires tournés de 60°. Enfin, un nouveau chauffage en présence d'oxygène jusqu'à 840° n'apporte pas de changement, si ce n'est une meilleure égalité des intensités des deux diagrammes, ce qui rend la symétrie sénaire plus parfaite.

Ces résultats ont été confirmés sur d'autres échantillons. Dans certains cas même, on a pu aller jusqu'à la substitution d'un diagramme ternaire par un autre, tourné de 60°, et ceci plusieurs fois de suite sur la même plage.

Ces résultats peuvent faire penser à une sorte d' « épluchage » de la surface, l'oxydation ayant pour effet d'enlever, les uns après les autres, des plans de carbone, en prenant comme points de départ aussi bien les marches de surface que les défauts ponctuels (impuretés, lacunes ou atomes interstitiels).

La prochaine étape de cette étude devrait permettre de relier ces premiers résultats à la composition des gaz en présence. Mais dès maintenant, les expériences décrites montrent que, lors de très faibles pressions d'oxygène, une réaction d'oxydation a lieu entre 520 et 580°, se traduisant par un changement d'état de la surface.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) G. R. Hennig, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 12; G. R. Hennig et M. A. Kanter, *Reactivily of Solids*, Elsevier, 1961, p. 649; E. G. Hugues et J. M. Thomas, *Nature*, 193, 1962, p. 838; F. M. Lang, P. Gilles, P. Magnier et P. Maire, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1966, p. 1084.

(2) J. J. Lander et J. Morrison, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 3593.

(3) L. H. Germer, S. Goldsztaub, Mme J. Escard, G. David et J. P. Deville, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 1059.

(4) G. David, Mme J. Escard etS. Goldsztaub, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 1449.

(*Laboratoire de Minéralogie,*
1, *rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La cinétique de dissolution et d'hydrolyse du chlore dans des solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium. Application au dosage du chlore et de l'acide hypochloreux.* Note (*) de MM. **Jacques Guitton**, **Daniel Deroo** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

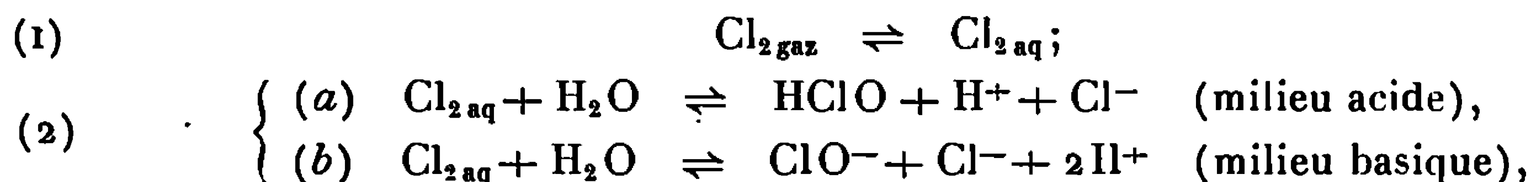
L'étude cinétique de la dissolution du chlore dans des solutions concentrées de chlorure de sodium a nécessité la mise au point d'une méthode analytique de détermination des concentrations $|Cl_2|_{aq}$ et $|ClO^-|$ ou $|HClO|$. Les résultats obtenus montrent que la réaction d'hydrolyse est très rapide par rapport à la dissolution du gaz. A l'équilibre, la concentration en chlore libre dissous obéit à la loi de Henry. On en déduit une méthode potentiométrique de dosage du chlore et de l'acide hypochloreux dissous.

L'étude de l'oxydation anodique en solution aqueuse de l'ion chlorure est compliquée par l'intervention de diverses réactions qui se superposent au processus primaire



$$2\,Cl^- \rightleftharpoons Cl_{2\,gaz} + 2\,e^-.$$

Il s'agit en particulier, à température ordinaire, de la dissolution du chlore formé et de son hydrolyse :



$$(1) \quad Cl_{2\,gaz} \rightleftharpoons Cl_{2\,aq};$$

$$(2) \quad \begin{cases} (a) & Cl_{2\,aq} + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+ + Cl^- \quad \text{(milieu acide)}, \\ (b) & Cl_{2\,aq} + H_2O \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + 2\,H^+ \quad \text{(milieu basique)}, \end{cases}$$

Par contre, la formation de chlorate et de chlorite reste négligeable.

Nous nous sommes proposés d'étudier la cinétique des réactions (1) et (2) dans des conditions expérimentales proches de celles de l'électrolyse, mais indépendamment de celle-ci.

Trois des paramètres influant sur cette dissolution ont été maintenus constants : l'activité de l'ion chlorure (emploi de solutions concentrées), le pH et la pression partielle de chlore au-dessus de la solution. Le dispositif utilisé à cet effet permet en outre de déterminer en continu les concentrations en chlore libre dissous et en produits d'hydrolyse (HClO ou ClO^-). Il comprend :

— un ensemble stabilisateur de pH qui compense continûment l'acidification due à l'hydrolyse du chlore par une addition de soude proportionnelle à la quantité hydrolysée;

— un montage manométrique (pressostat), qui compense automatiquement la consommation de chlore par l'introduction de gaz pur provenant d'une réserve. La baisse de pression dans cette réserve est proportionnelle à la quantité du chlore consommé (libre + hydrolysé);

— le chlore libre est obtenu par différence.

Cette méthode a été contrôlée en milieu alcalin (où $|Cl_2|_{aq} = 0$) par titrage redox. Elle est bien adaptée à une étude cinétique à condition que les variations de concentration à mesurer ne soient ni trop rapides ni trop importantes. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° *En milieu très acide* (pH < 2), seule la réaction (1) intervient. Si l'on fixe les paramètres géométriques (surface de contact gaz-solution : 50 cm²)

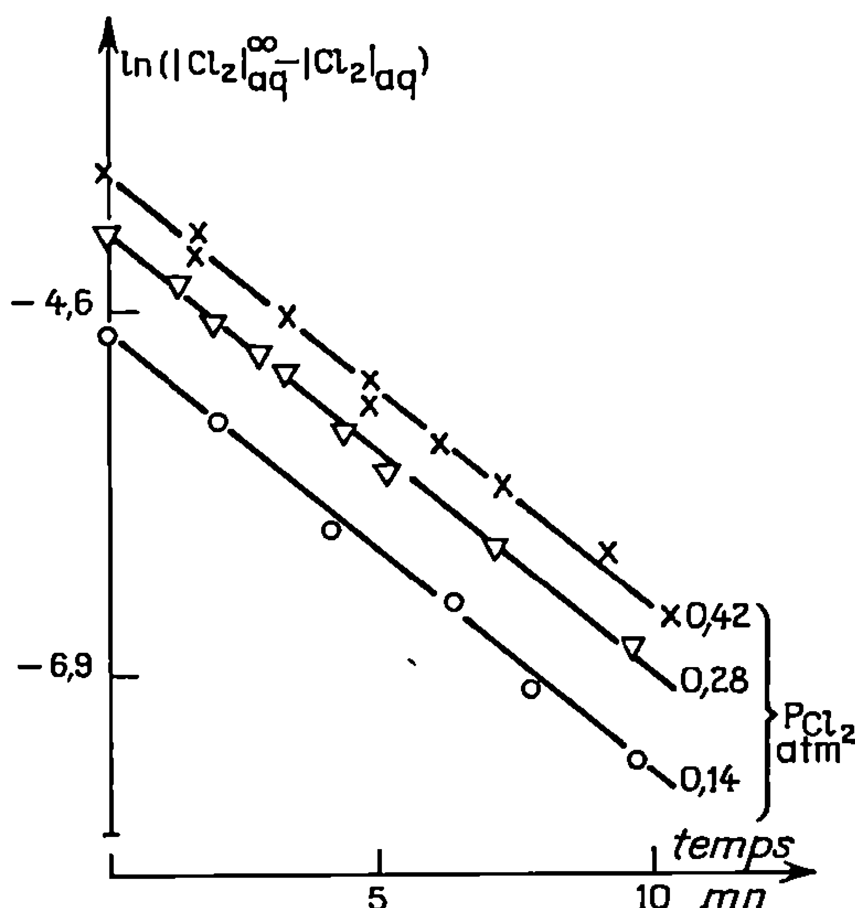


Fig. 1.

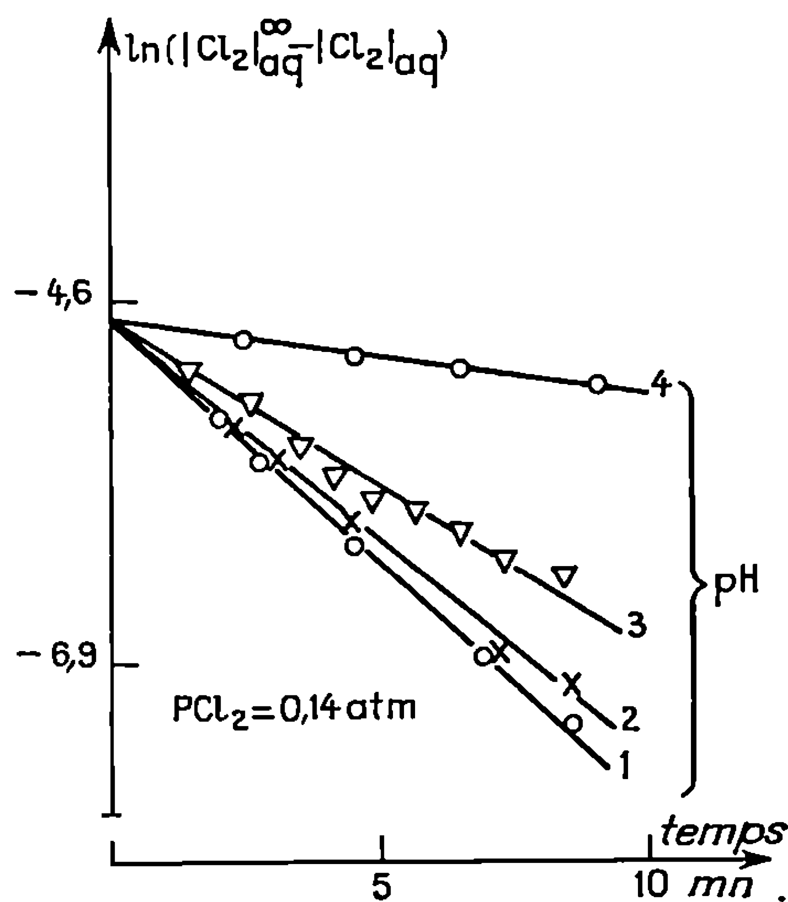


Fig. 2.

et mécaniques (agitation de la solution) du système, on pourra écrire, sous pression constante de chlore :

$$\frac{d\,|Cl_2|_{aq}}{dt} = k_1 - k_2\,|Cl_2|_{aq} \qquad \text{avec} \quad k_1 = k.p_{Cl_2}.$$

Cette équation suppose évidemment que les espèces réagissantes ont un comportement idéal au sens thermodynamique dans leur phase. Son intégration conduit à

$$|Cl_2|_{aq} = \frac{k_1}{k_2}(1 - e^{-k_2 t}).$$

La figure 1 montre que pour différentes pressions partielles de chlore cette relation est bien vérifiée.

L'ordonnée à l'origine des courbes correspond à la concentration en chlore libre dissous à l'équilibre et l'on constate que cette concentration est proportionnelle à la pression partielle de chlore avec un coefficient $K_D = 6{,}15 \cdot 10^{-2}$ moles.l^{-1}.atm^{-1} à 25°C, identique au coefficient théorique de la loi de Henry calculé à partir des enthalpies molaires standards. L'hypothèse d'idéalité est donc valable.

Enfin, la constante cinétique k peut être déduite de la pente des droites obtenues. Elle vaut $(1{,}72 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}$ mole.l^{-1}.atm^{-1}.mn^{-1} pour notre appareillage.

2° *En milieu moyennement acide* ($2 < pH < 4,5$), la dissolution du chlore est accompagnée d'une hydrolyse dont la cinétique a déjà fait l'objet de plusieurs études [(1), (2), (3)]. Les activités a_{Cl^-} et a_{H^+} étant constantes, les équations cinétiques s'écrivent

$$\frac{d\,|HClO|}{dt} = k_3.\,|Cl_2|_{aq} - k_4.\,|HClO|,$$

$$\frac{d\,|Cl_2|_{aq}}{dt} = k_1 - (k_2 + k_3)\,|Cl_2|_{aq} + k_4.\,|HClO|.$$

La résolution de ce système se simplifie (4) si l'on tient compte du fait que la constante k_2 déduite des résultats ci-dessus, est très inférieure aux constantes k_3 et k_4 calculées à partir des données de la littérature. On aboutit alors à

$$|Cl_2|_{aq} = \frac{k_1}{k_2}(1 - e^{\omega t}) = K_D.p_{Cl_2}(1 - e^{\omega t}),$$

$$|HClO| = \frac{k_1}{k_2}\,\frac{k_3}{k_4}(1 - e^{\omega t}) = K_D.K_H\,\frac{p_{Cl_2}}{a_{Cl^-}.\,a_{H^+}}(1 - e^{\omega t}),$$

avec $\omega = -[k_2 k_4/(k_3 + k_4)]$, K_H étant la constante d'hydrolyse du chlore.

La figure 2 montre que la première relation est bien vérifiée. La valeur de K_D déduite de l'ordonnée à l'origine coïncide avec la valeur thermodynamique. La loi de Henry est donc encore applicable (en concentrations) au chlore dissous. D'autre part, le rapport $|HClO|/|Cl_2|_{aq}$ reste bien constant, la constante d'hydrolyse (rapportée aux concentrations en Cl_2 et HClO, mais aux activités en Cl^- et H^+) valant $(4,65 \pm 0,18).10^{-4}$, contre $4,48.10^{-4}$, valeur indiquée par Jakovkin (5).

3° *En milieu neutre et alcalin*, la cinétique de la réaction est trop rapide pour être suivie par la méthode décrite ici. Nous n'avons pu obtenir que le début des courbes cinétiques qui ont une allure (sens de la concavité) très différente de celles obtenues en milieu acide. Leur interprétation reste à trouver.

L'ensemble de ces résultats confirme donc que, en milieu chlorure concentré, au-dessous de pH 4,5, la réaction d'hydrolyse du chlore est beaucoup plus rapide que sa dissolution, de sorte que l'équilibre correspondant est toujours réalisé en solution.

Il en résulte une intéressante application analytique. L'équilibre entre Cl_2 dissous, Cl^- et HClO impose en effet l'égalité des tensions redox des systèmes $Cl^-/Cl_{2\,aq}$, $Cl^-/HClO$ et $Cl_{2\,aq}/HClO$. Il est donc possible de déduire de la valeur commune de ces tensions (mesurée à l'aide d'une électrode indicatrice en platine) à la fois la concentration en chlore libre et celle en HClO dissous, à condition de connaître l'activité des ions Cl^- et le pH de la solution.

Il suffit d'utiliser les deux relations :

$$e = e_{Cl_2/Cl^-} = 1,395 + 0,0295 \log \frac{|Cl_2|_{aq}}{|Cl^-|^2}$$

et

$$e = e_{Cl^-/HClO} = 1,494 - 0,0295 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{|HClO|}{|Cl^-|}.$$

Cette méthode donne des résultats en bon accord avec ceux de l'étude cinétique (constante d'hydrolyse $K_H = (4,45 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$). Elle est évidemment beaucoup plus simple et certainement plus précise que celles décrites précédemment [(6), (7), (8).]

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) E. A. Shilov et S. N. Solodushenkov, *C. R. Acad. Se. U. R. S. S.*, 3, nº 1 1936, p. 17.
(2) E. A. Shilov et S. N. Solodushenkov, *J. Chem. U. R. S. S.*, 19, 1945, p. 405.
(3) J. Carrell Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 169.
(4) D. Deroo, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1968.
(5) I. Jakovkin, *Z. Phys. Chem.*, 29, 1899, p. 655.
(6) M. Abribat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 1119.
(7) M. C. Taylor et C. A. Gammal, *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 1922, p. 632.
(8) T. Janik, *Przemysl Chemiczny*, 1, 1948, p. 79.

(*Laboratoire de Chimie Minérale et Électrochimie, associé au C.N.R.S.* et *E. N. S. I. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,* 39, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

CATALYSE. — *Activité catalytique d'un alliage nickel-béryllium.* Note (*) de MM. **Bernard Goué, Louis Guitard** et **Claude Edon**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'apparition d'amas de béryllium par revenus isothermes d'une solution solide Ni-Be sursaturée en élément d'addition entraîne une modification de l'activité catalytique du matériau.

Dans une étude antérieure (1), nous avons vérifié que le déplacement d'atomes de nickel hors de leur position d'équilibre, par des traitements de précipitation ou de démixtion d'alliages binaires très riches en nickel, entraîne une modification de l'activité électrocatalytique de ces alliages. Ces traitements correspondaient à des revenus isochrones effectués à différentes températures.

Afin de préciser cette relation entre la structure d'un matériau et l'activité catalytique de sa surface, nous avons effectué des revenus isothermes à 300°C sur des fils et des plaquettes d'un alliage nickel-béryllium (à 2,5 % de béryllium en poids). Cet alliage a été élaboré par fusion sous vide, puis sous argon au four H. F. [(1), (2)].

Ces échantillons ont été maintenus 2 h 15 mn à 1100°C sous vide, puis trempés à l'eau afin d'obtenir une solution solide sursaturée. L'évolution de la structure est repérée à l'aide de mesures de résistivité (matériau sous forme de fils), de dureté Vickers sous une charge de 200 g et d'examens par microscopie optique (matériau sous forme de plaquettes).

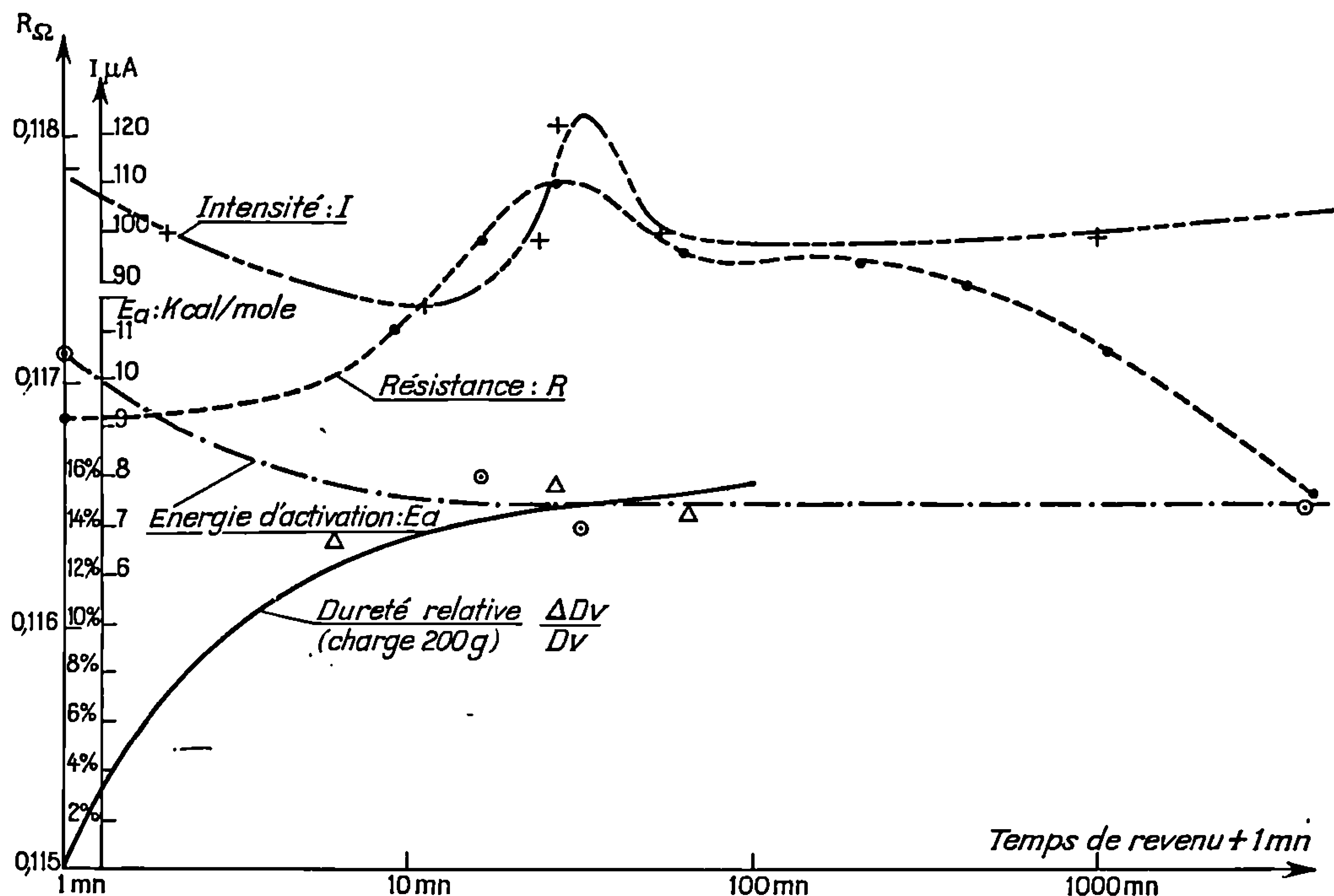
L'activité électrocatalytique mesurée à l'aide d'un test potentiodynamique correspond au dégagement électrolytique de l'hydrogène (1). L'activité catalytique est mesurée à l'aide de la réaction de conversion para-ortho hydrogène. Cette réaction est étudiée en régime dynamique (3). La variation des proportions du mélange para-ortho hydrogène, après passage du gaz sur le catalyseur en fils, est mesurée à l'aide d'une cellule de conductibilité thermique. Les conditions opératoires ont été choisies de telle façon que les perturbations dues à la diffusion de l'hydrogène dans la phase gazeuse soient négligeables.

La présence d'un effet de compensation nous a amenés à repérer l'activité catalytique par les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction.

Les courbes de la figure rendent compte des variations en fonction du temps de revenu : de la résistance électrique d'un même fil, de l'augmentation relative de dureté Vickers de trois plaquettes revenues respectivement pendant 5, 25 et 60 mn, de l'énergie d'activation de la réaction de conversion para-ortho hydrogène, de l'intensité mesurée dans les tests électrochimiques.

La diminution de l'énergie d'activation et l'augmentation de l'intensité traduisent une « activation » catalytique et électrocatalytique du matériau. A la lecture de nos résultats, nous voyons que cette activation se produit après 30 mn de revenu.

Nous remarquons, par ailleurs, une augmentation anormale de la résistivité pour la même durée de traitement et un durcissement rapide



dans les 20 premières minutes du revenu. De plus, les examens effectués par microscopie optique révèlent la présence d'une « trame » constituée par des stries parallèles orientées différemment dans chaque grain. De tels phénomènes correspondent à la formation d'amas de béryllium ayant quelques plans atomiques d'épaisseur, parallèles aux plans [100] de la matrice et cohérents avec cette dernière [(4), (5)].

Ces amas déplacent certains atomes de nickel hors de leur position d'équilibre. Ces atomes sont ainsi dans un état énergétique différent de celui des autres atomes de la matrice. Si l'on se réfère à la théorie des bandes, ceci correspond à un changement de l'état électronique du matériau. On conçoit qu'un tel changement puisse entraîner une variation de l'activité catalytique de la surface de ce matériau.

Il semble donc bien se vérifier que la présence d'amas de béryllium au début du revenu à 300°C de la solution solide sursaturée de nickel-

béryllium étudiée, entraîne une modification de l'activité catalytique, en déplaçant les atomes de nickel de leur position d'équilibre ([6]).

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) C. Edon, B. Goué et L. Guitard, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 672.

(2) L. Guitard, B. Goué et C. Edon, Brevet français P. V. nº 108.159 (29 mai 1967).

(3) H. Noller, H. Kobert et P. Andreu, *Berichle Bunsengesellschaft*, 68, 1964, p. 209.

(4) A. Guiner et P. Jacquet, *Rev. Métallurgie*, 1, 1944, p. 1.

(5) Yu. D. Tyapkin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 154, 1964, p. 578.

(6) R. Courtois a participé efficacement aux réalisations techniques.

(*Centre de Recherches de la Compagnie générale d'Électricité, route de Nozay, Marcoussis, Essonne.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Rotativité et dispersion rotatoire magnétique des alcools primaires.* Note (*) de MM. **Christian Thirion** et **Hubert Rinnert**, transmise par M. René de Mallemann.

Les rotativités ont été mesurées à l'aide de montages classiques déjà décrits ([1]) et adaptés aux mesures de dispersion en longueurs d'onde et températures.

La rotativité molaire Ω_M étant invariante avec la température, il suffit de mesurer n, d et Λ à la même température, en utilisant trois thermocouples dont les courbes de réponses ont été déterminées simultanément. On enregistre sur spectrophotomètre les courbes de transmission pour vérifier que l'on travaille en dehors des bandes d'absorption, condition nécessaire à la validité des approximations.

Les résultats expérimentaux nous ont permis de calculer en μrd.m^2/T les Ω_M des alcools et du groupement (CH_2OH) pour chacune des trois longueurs d'onde 578, 546 et 436 mμ (tableau). Quelques rotativités d'alcools mesurées précédemment ([2]) ou déduites ([d]) y ont été ajoutées. On note que les rapports de dispersion sont pratiquement constants.

						Ω_M		Dispersion		
λ.	t (°C).	d^t.	n_t.	[Λ].	Λ_M.	exp.	([2]).	$\frac{546}{578}$	$\frac{436}{578}$.	[CH_2OH].
Méthanol :										
578...	0	0,8112	1,3477	2,98	118	98	98,8 ([d])	1,121	1,783	70
546...			1,3485	3,35	132	110	–			
436...			1,3540	5,32	210	174	–			
Éthanol :										
578...	11	0,7968	1,3700	4,29	198	162	163	1,125	1,838	79
546...			1,3712	4,83	222	182	–			
436...			1,3771	7,89	363	297	–			
1-propanol :										
578...	11	0,8122	1,3953	3,63	269	217	219	1,125	1,834	78
546...			1,3963	4,09	303	244	–			
436...			1,4032	6,67	493	396	–			
1-butanol :										
578...	11	0,8159	1,4096	4,59	340	271	265	1,123	1,828	77
546...			1,4105	5,15	382	305	–			
436...			1,4171	8,39	622	494	–			
1-pentanol :										
578...	11	0,8213	1,4181	4,72	416	330	339 ([d])	1,131	1,826	81
546...			1,4195	5,34	471	373	–			
436...			1,4269	8,63	760	599	–			

λ.	t (°C).	d^t.	n_t.	[A].	Λ_M.	$[\Omega]_M$ exp.	$[\Omega]_M$ (¹).	Dispersions 546/578	Dispersions 436/578.	[CH₂OH].
1-hexanol :										
578...	0	0,8322	1,4287	4,83	494	389	–	1,116	1,819	84
546...			1,4299	5,39	551	433	–			
436...			1,4370	8,79	898	703	–			
1-heptanol :										
578...	0	0,8370	1,4342	4,86	564	443	444 (ᵈ)	1,129	1,832	83
546...			1,4357	5,48	637	499	–			
436...			1,4433	8,90	1034	805	–			
1-octanol :										
578...	11	0,8303	1,4381	4,91	640	500	500 (ᵈ)	1,120	1,819	85
546...			1,4393	5,50	717	560	–			
436...			1,4460	8,94	1164	905	–			
1-nonanol :										
578...	0	0,8419	1,4434	4,93	711	554	–	1,125	1,822	83
546...			1,4452	5,55	800	623	–			
436...			1,4518	8,99	1296	1004	–			
1-décanol :										
578...	19	0,8300	1,4490	4,97	786	610	–	1,121	1,822	84
546...			1,4509	5,57	882	683	–			
436...			1,4588	9,09	1438	1108	–			
1-undécanol :										
578...	27	0,8279	1,4416	4,13	859	670	–	1,120	1,810	89
546...			1,4428	4,62	963	750	–			
436...			1,4506	7,47	1556	1206	–			
1-dodécanol :										
578...	26	0,8291	1,4506	4,99	930	721	–	1,130	1,835	84
546...			1,4515	5,63	1051	814	–			
436...			1,4595	7,59	1707	1314	–			

Précision sur $\Omega_M = M/d\ 9n/(n^2+2)^2 A$.

Pour les alcools étudiés, ΔM/M est négligeable et nous pouvons assurer

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} \leqq 10^{-2}, \qquad \frac{\Delta d}{d} \leqq 10^{-3}, \qquad \frac{\Delta n}{n} \leqq 5.10^{-4}, \qquad 0,6 \leqq \frac{3n^2-2}{n^2+2} \leqq 0,8$$

pour les valeurs normales de n, d'où

$$\Delta\Omega_{M\,exp}/\Omega_{M\,exp} \leqq 1,2.10^{-2}.$$

Il en résulte que la précision sur [CH_2OH] est comprise entre 2.10^{-2} (pour l'éthanol) et 11.10^{-2} (pour le dodécanol).

On peut donc admettre pour la rotativité de valence du groupement (CH_2OH) la valeur moyenne 80; les mesures en cours sur les alcools secondaires et tertiaires permettront de donner une valeur plus exacte de la fonction alcool.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) C. THIRION, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1966.

(2) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Tables de constantes et données numériques* (*Effet Faraday et effet Kerr*), Hermann et Cie, Paris, 1951.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Physique expérimentale,
boulevard des Aiguillettes, Nancy, 01, *Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des étapes de la recristallisation de l'uranium α fortement écroui, par variation isotherme de la dureté.* Note (*) de MM. **Gustav Ferran** et **Georges Cizeron**, transmise par M. Georges Chaudron.

La recristallisation d'un uranium de pureté améliorée, préalablement écroui par laminage, a été suivie par trois méthodes physiques. Les courbes isothermes de la diminution de dureté ont été interprétées à l'aide d'examens par micrographie optique et au diffractomètre suivant la technique de Barrett. L'ensemble des résultats obtenus permet de préciser les processus mis en jeu lors de la recristallisation de l'uranium α.

Nous avons étudié, par mesures de dureté et de diffraction aux rayons X, les étapes de la recristallisation de l'uranium α, fortement écroui par laminage de 90 % $[(e_0 - e)/e_0]$ à 20°C, conduit de telle sorte que la structure écrouie obtenue soit aussi homogène que possible. L'uranium avait une teneur globale en impuretés inférieure à 200.10^{-6}.

La figure 1 rassemble trois courbes isothermes traduisant la diminution relative de dureté en fonction du temps de recuit. Ces courbes montrent que l'évolution du paramètre étudié présente au moins deux anomalies, à l'allure de sigmoïdes, telles que les zones AB et BC de l'isotherme 375°C. Au point A, la diminution relative de dureté est déjà égale à 50 % environ, alors que l'examen micrographique ne révèle toujours que la structure écrouie initiale. Par contre, au point B, la diminution de dureté atteint 67 % environ, et l'observation au microscope en lumière polarisée révèle de très petits cristaux ($\varnothing \approx 1\ \mu$) (*fig.* 2 A). Enfin, au point C, la diminution relative de durée est égale à 95 %, et l'on observe des cristaux à contours sensiblement polygonaux (*fig.* 2 B) ($\varnothing \approx 5\ \mu$), très contrastés en lumière polarisée.

Ces observations micrographiques ont été doublées d'une étude diffractométrique basée sur l'emploi de la méthode de Barrett ([1]). La figure 3 montre un exemple des résultats obtenus : alors que les fluctuations statistiques de l'intensité diffractée par les plans (002) sont peu importantes (*fig.* 3 *a*) pour l'état A, celles-ci ne deviennent notables que lorsque le point B de la figure 1 est atteint (*fig.* 3 *b*). Au point C, la surface des pics augmente, ce qui traduit l'accroissement de la taille moyenne du grain (*fig.* 3 *c*). La courbe 3 *b* confirme donc que le matériau recristallise dès que le point B de la figure 1 est atteint. Cependant, la question se pose de savoir si les cristaux de taille voisine de 5 μ résultent simplement d'une croissance continue de petits grains ($\varnothing \approx 1\ \mu$), ou s'il s'agit d'une croissance « discontinue » de certains des petits grains formés initialement.

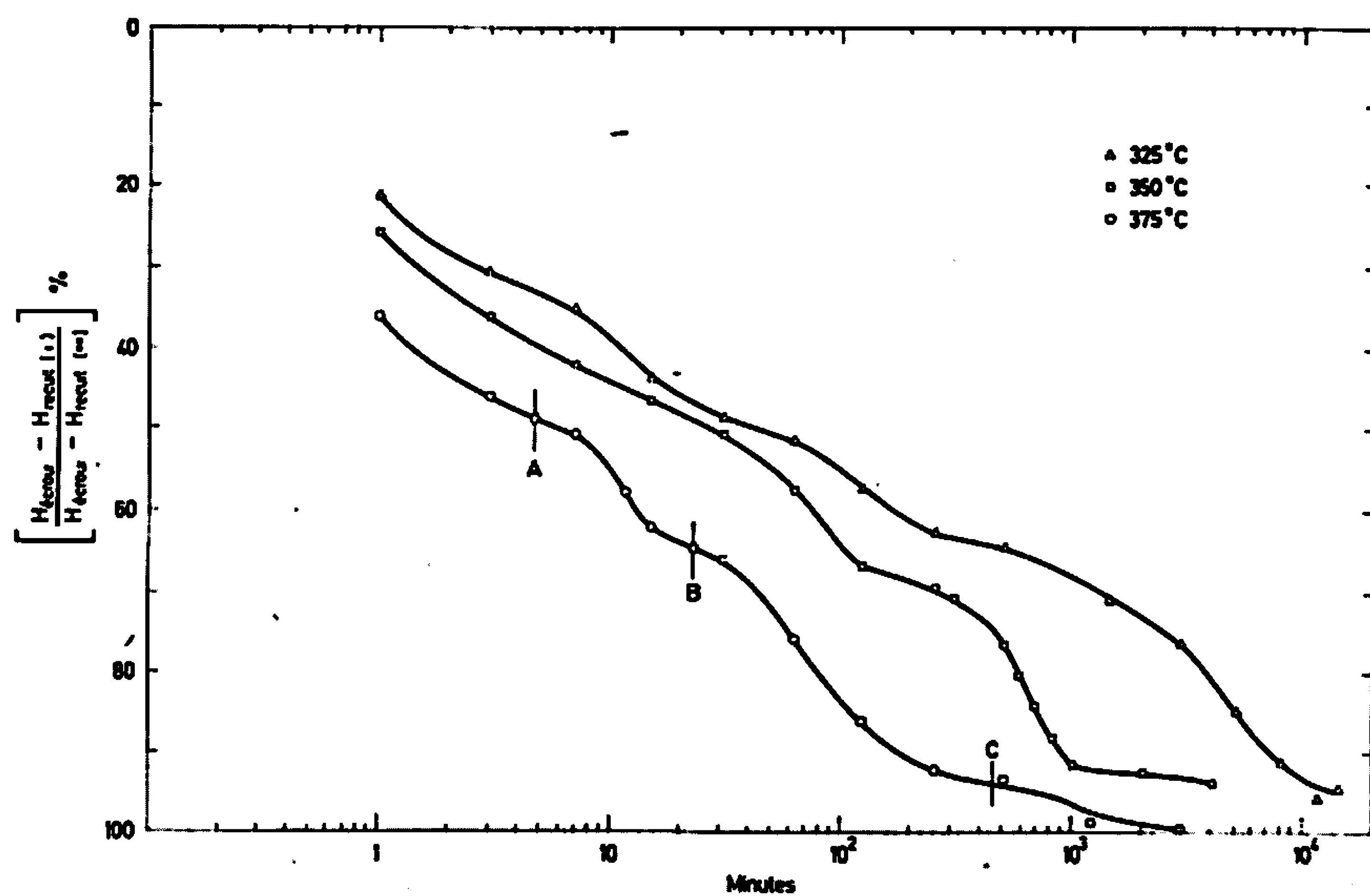


Fig. 1. — Variations relatives de dureté en fonction du temps à différentes températures.

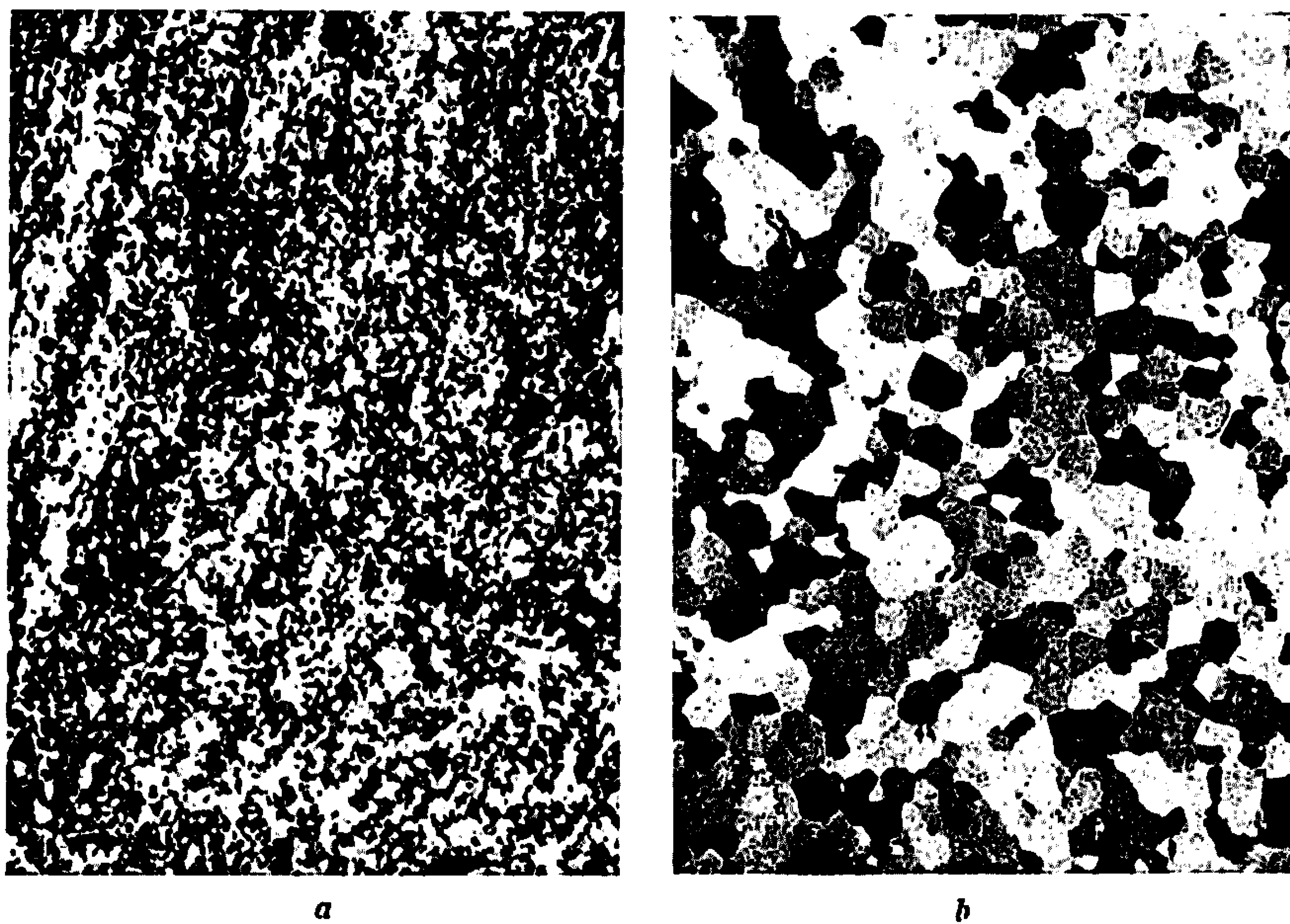


Fig. 2. — Structure des échantillons traités pendant des durées telles que les points B et C (*fig.* 1) aient été successivement atteints. *a* (point B; *b* (point C).

En fait, les résultats précédents conduisent à penser que l'évolution structurale a bien lieu par recristallisation suivie de croissance discontinue. En effet :

— dans l'intervalle de temps BC, sur l'isotherme 375°C, on observe la coexistence de grains de taille différente; par contre, on ne constate pas de croissance *progressive et simultanée* de tous les grains initialement de petite dimension : seuls les grains les plus gros croissent aux dépens des petits;

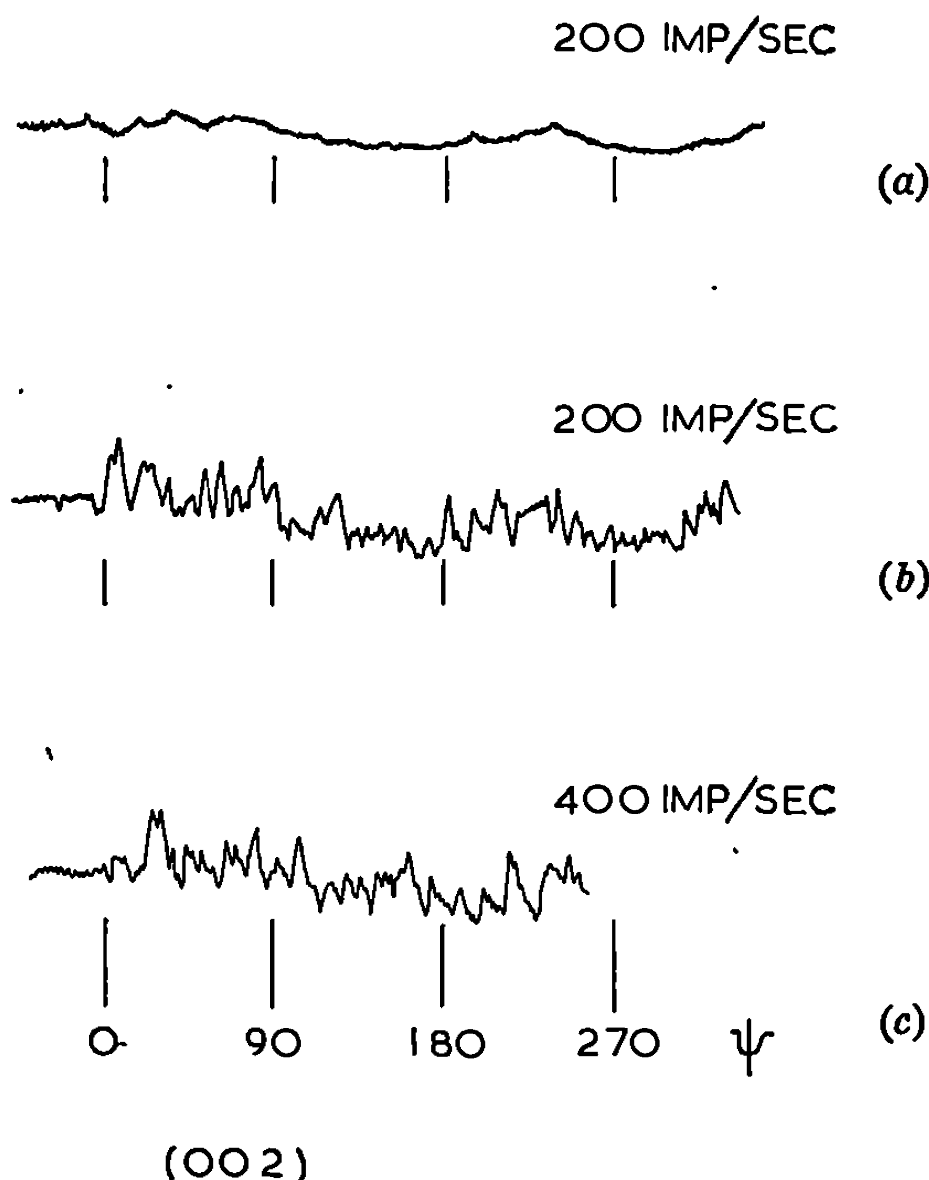


Fig. 3. — Intensités diffractées par les plans (002).
États structuraux définis respectivement par les points A (*a*), B (*b*), C (*c*) (*fig.* 1).

— la formation de chacune des deux structures, à petits et à gros grains, correspond à une sigmoïde distincte sur la courbe isotherme de diminution de dureté;

— au point B, il n'y a qu'un léger changement de texture, par rapport à celle de l'état écroui; au point C, la texture évolue nettement;

— les petits grains observés à la fin de la première sigmoïde ne sont pas des sous-grains représentatifs d'une structure polygonisée : les contrastes de teinte sont trop importants en lumière polarisée. D'autre part, la technique de Barrett montre bien qu'il y a eu recristallisation.

Pour rendre compte de l'évolution structurale de l'uranium écroui, soumis à des recuits isothermes, on peut suggérer l'explication suivante :

— au cours du laminage, l'uranium se déforme de façon complexe, en particulier par maclage : il se forme des microcellules, dont les parois sont souvent des joints de macle (2);

— au cours du premier stade de recuit (intervalle AB sur la courbe de dureté), ces microcellules se perfectionnent et se développent pour former directement des petits grains de recristallisation : elles sont en effet fortement désorientées, en raison de l'existence des joints de macle; cependant, le métal présente toujours une composante de texture de l'état écroui;

— cet état structural est instable, principalement du fait de la très grande surface totale des joints de grain; un temps plus long de recuit entraîne l'apparition de nouveaux cristaux, en même temps qu'un changement important de la texture. Cette seconde étape de l'évolution structurale présente une certaine similitude avec les phénomènes de recristallisation secondaire.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) C. S. Barrett, *Direct Observation of Imperfections in Crysials*, Editors J. B. Newrirk and J. H. Wernick, Interscience Publish., New York, 1962, p. 395.

(2) G. Clottes, J. C. Jousset et J. Leteurtre, *J. Mat. Nucl.*, 12, nº 3, 1964, nº 340.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'I.N.S.T.N., C. E. N. de Saclay* B. P. nº 6, *Gif-sur-Yvette, Essonne* et *Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Nouvelle méthode expérimentale pour l'étude de la cinétique de précipitation du carbone en solution dans le fer α.* Note (*) de MM. **Guy Létourneau** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la présence d'atomes de carbone en solution solide dans le fer α provoque un pic de relaxation, appelé pic de Snoëk, dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de carbone en solution solide [(1), (2)]. D'autre part, Zener (3) a montré que cette relaxation devait être accompagnée d'une transition du module élastique de l'état non relaxé à l'état relaxé. Étant donné que la différence (ΔG) entre ces modules est directement proportionnelle à la valeur maximale du frottement intérieur, donc à la concentration en carbone (3), il serait alors possible d'étudier la cinétique de précipitation du carbone en solution solide dans le fer α à l'aide de mesures du module élastique. Nous avons donc entrepris de mesurer simultanément les variations de module, de frottement intérieur et de dureté lors de la précipitation du carbone, à partir de la solution solide en phase α.

Nous avons effectué ces mesures sur du fer du type Ferrovac contenant 0,021 % de carbone. Des fils de 0,76 mm de diamètre et 14,0 cm de longueur étaient recuits à 721°C pendant 600 s et trempés à l'eau glacée avant chaque expérience. Les mesures elles-mêmes ont été faites à l'aide d'un pendule de torsion inversé oscillant à environ 2,5 c/s. Deux séries d'expériences ont été réalisées : *a.* chauffage continu de l'échantillon au taux de 60°C/h; *b.* vieillissement de l'échantillon à des températures de 51, 72 et 120°C.

La figure 1 présente les variations (*a*) du frottement intérieur (Q^{-1}), (*b*) du module de cisaillement normalisé par rapport à la valeur initiale G_0 et (*c*) de la dureté en fonction de la température lors du chauffage jusqu'à 260°C et du refroidissement subséquent à l'ambiante. La température du pic de relaxation du carbone dans le fer α est alors de 45°C et la largeur du pic à demi-hauteur, telle que prédite par la théorie de Zener, est de 28°C. Cette relaxation est accompagnée d'une diminution rapide du module normalisé. Celui-ci passe ainsi de l'état non relaxé G_U à l'état relaxé G_R. Signalons que la différence relative entre G_U et G_R soit $(G_U - G_R)/(G_U G_R)$ est reliée, d'après la théorie de Zener, au frottement intérieur (Q^{-1}_{max}) par

$$\frac{G_U - G_R}{G_U G_R} = 2\,Q^{-1}_{max}.$$

On vérifiera facilement que cette relation est satisfaite, d'après les observations dont les résultats apparaissent à la figure 1. La diminution

rapide de module se poursuit jusqu'à environ 72°C; à partir de cette température, on observe une augmentation rapide du module et ceci jusqu'à environ 110°C. Au-delà de cette température, le module décroît à un taux quasi identique à celui observé par Köster ([4]) dans des conditions adiabatiques, ou non relaxées. Lors du refroidissement subséquent,

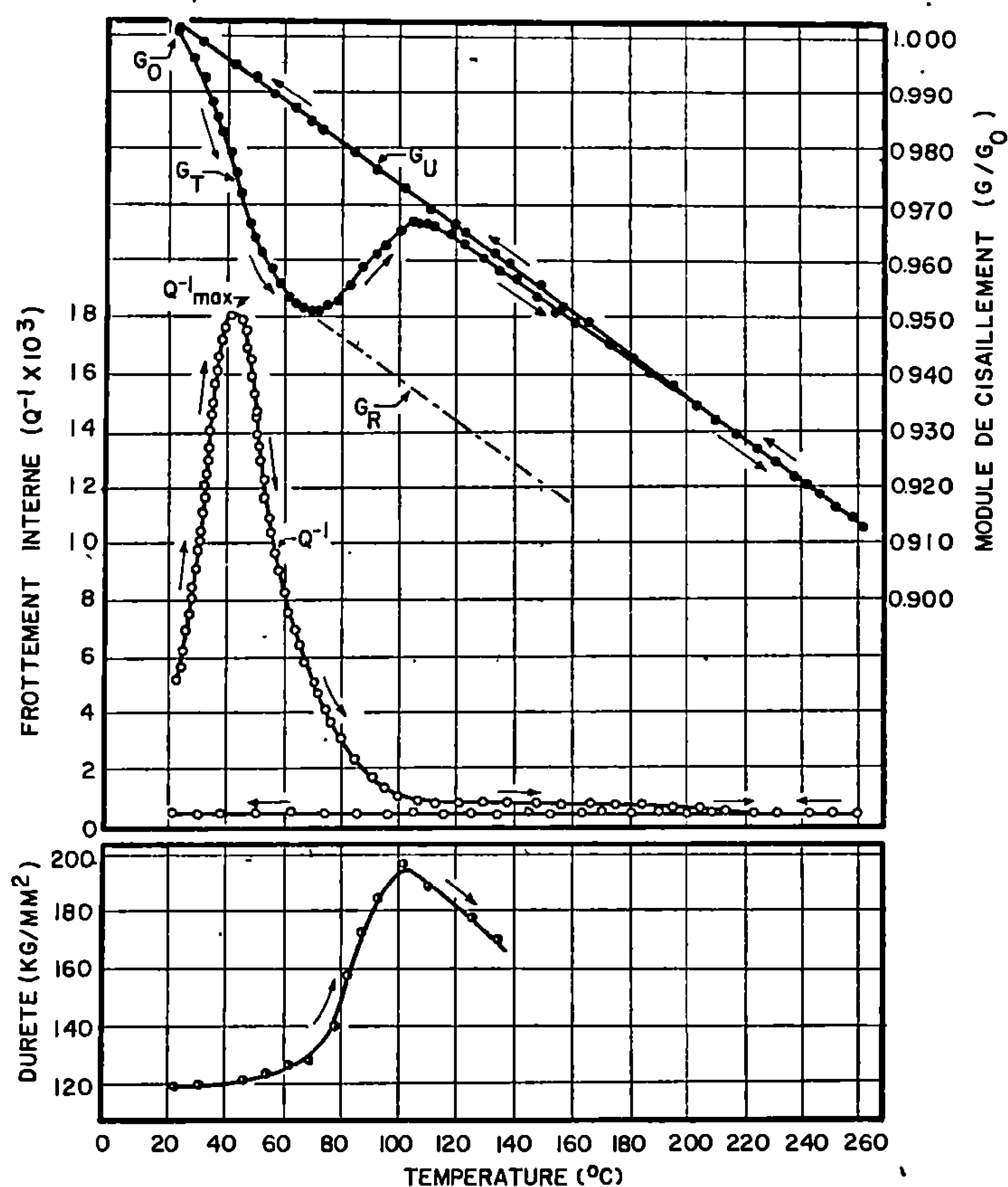


Fig. 1. — Variations du frottement intérieur Q^{-1}, du module de cisaillement G/G_0 et de la dureté en fonction de la température, dans le fer α contenant 0,021 % de carbone en solution solide.

le module augmente jusqu'à l'ambiante avec la diminution de température et ceci encore une fois selon une loi quasi identique à celle de Köster.

D'après la théorie de Zener, qui semble d'ailleurs vérifiée par nos observations, on doit conclure que l'augmentation rapide de module entre 72 et 110°C, est due à la précipitation de carbone à partir de la solution solide sursaturée au départ. Dans le but de confirmer ceci, nous avons mesuré la dureté Vickers à l'ambiante à la suite du réchauffage des échantillons à des températures variables, suivis d'une trempe. Le taux de réchauffage

était de 60°C/h. La partie inférieure de la figure 1 montre l'évolution de la dureté en fonction de la température de réchauffage. On voit que la dureté demeure constante jusqu'à environ 70°C et augmente rapidement avec la température jusqu'à environ 105°C.

Il est donc clair que le durcissement structural attribuable à la précipitation du carbone évolue parallèlement à l'augmentation du module. Cette expérience montre bien que l'on peut mesurer la cinétique de précipitation à partir de la variation de module, alors que cette précipitation

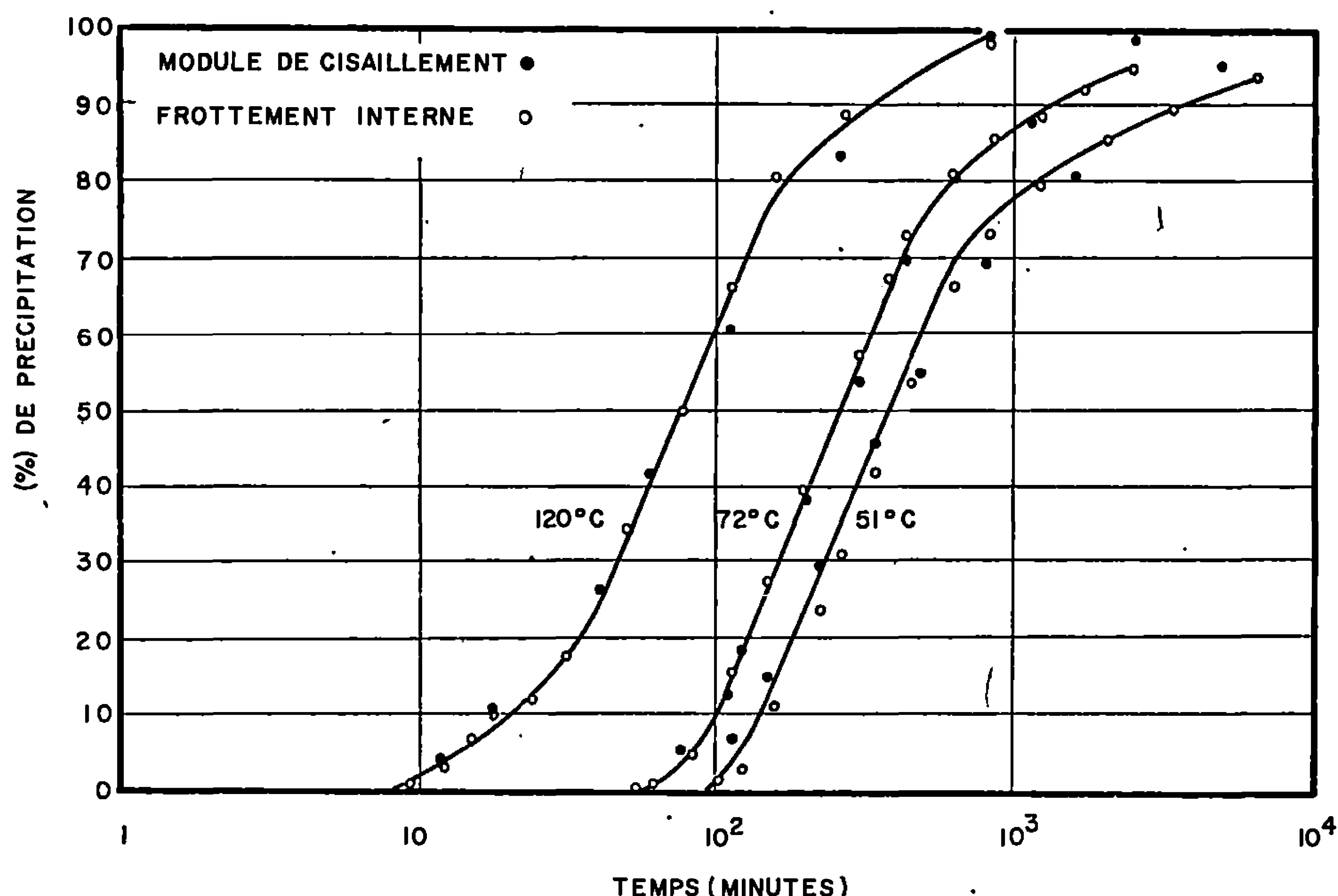


Fig. 2. — Cinétique de la précipitation du carbone (0,021 % C) dans le fer α mesurée à l'aide du frottement intérieur et du module de cisaillement.

provoque un changement de la nature du module mesuré à partir de l'état relaxé jusqu'à l'état non relaxé.

Par ailleurs, les mesures plus précises que nous connaissions sur la cinétique de précipitation étaient le résultat d'études de frottement intérieur effectuées par Wert (5) dans des conditions isothermes. Nous avons cru bon de montrer que même dans ces conditions, l'évolution du module pouvait également servir d'outils pour la détermination de la cinétique de précipitation du carbone à partir de la solution solide en phase α. Ainsi, la figure 2 présente les résultats d'observations effectuées dans des conditions isothermes à 51, 72 et 120°C. Le pourcentage de précipitation a été estimé à l'aide de deux méthodes différentes. La première méthode est basée sur la diminution du frottement intérieur qui, à un instant donné, est proportionnelle à la quantité de carbone précipité. La seconde

méthode est basée sur la variation du module de cisaillement. Le pourcentage de précipitation est alors donné par la relation suivante :

$$\% \text{ de précipitation} = \frac{G_T - G_R}{G_U - G_R} \times 100,$$

où G_T est le module instantané, G_U et G_R sont les modules non relaxés et relaxés aux températures indiquées.

On constate, à la figure 2, que les cinétiques de précipitation calculées à partir de mesures du frottement intérieur ou du module de cisaillement, sont les mêmes à l'erreur expérimentale près.

Nos résultats montrent bien que la transition entre le module relaxé et non relaxé peut être utilisée pour étudier efficacement la cinétique de précipitation du carbone à partir de la solution solide en phase α.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. L. SNOEK, *Physica*, 8, 1941, p. 710.
(2) L. J. DIJKSTRA, *Philips Res. Rep.*, 2, 1947, p. 102 et 357.
(3) C. ZENER, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, 1960.
(4) W. KOSTER, *Z. Metallk.*, 37, 1948, p. 1.
(5) C. A. WERT, *J. App. Phys.*, 20, 1949, p. 943.

(*Université Laval, Faculté des Sciences,*
Québec, 10e, Canada.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la copolymérisation cationique de l'isobutylène et de l'indène.* Note (*) de MM. **Ernest Maréchal, Jean-Paul Ménissez, Jean-Pierre Richard** et **Christian Zaffran**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la copolymérisation cationique du couple indène-isobutylène a été faite. Les rapports de réactivité ont été déterminés.

Les copolymérisations cationiques présentent l'inconvénient d'être accompagnées de chutes des rendements et des masses molaires, très importantes par rapport aux rendements et masses molaires obtenues lors des homopolymérisations.

Dans le but de déterminer l'origine de ces défauts et si possible de les atténuer, nous avons entrepris deux séries de recherches.

D'une part, une étude des mécanismes de la polymérisation et de la copolymérisation cationiques faite sur des modèles déterminés, construits avec des caractéristiques structurales bien définies [(1) à (5)].

D'autre part, avec des couples de monomètres plus classiques, nous avons entrepris une analyse systématique des facteurs influant sur la copolymérisation. Le présent travail relève de cette deuxième partie.

1. Technique de copolymérisation, expression des résultats. — Les copolymérisations ont été effectuées suivant la technique de Sigwalt (6).

Deux solvants ont été utilisés : le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthyle anhydres, dans tous les cas l'amorceur est le tétrachlorure de titane et la température — 78°.

Dans tout ce qui suit [M] et [A] désignent respectivement les concentrations en monomères et en amorceur exprimées en moles par litre. *La fraction molaire du monomère associé à l'indène est toujours désignée par x.*

Le rendement de la polymérisation est désigné par R % et exprimé par le pourcentage en masse de polymère précipité par le méthanol par rapport à la masse totale de monomère mise en réaction. Les viscosités intrinsèques ont été mesurées à 25° au viscosimètre d'Oswald et sont exprimées en 100 ml/g.

2. Copolymérisation de l'isobutylène et de l'indène. — Au cours de l'homopolymérisation de l'isobutylène on observe une précipitation partielle du polymère dès l'introduction de l'amorceur. Nous avons empêché cette précipitation en utilisant comme solvants des mélanges chlorure de méthylène-hexane normal. Cependant, ceci n'a pas amélioré les viscosités intrinsèques et a abaissé les rendements, c'est pourquoi, nous avons exécuté les travaux qui suivent avec le chlorure de méthylène seul, comme solvant.

Sur les figures 1 et 2 nous avons porté respectivement les valeurs de R % et [η] en fonction de *x*. Les différentes courbes correspondent aux conditions suivantes :

Courbes A : [A] = 0,01; [M] = 1,6 (pas de coamorceur ajouté);
» B : [A] = 0,05; [M] = 1,6 (pas de coamorceur ajouté);
» C : [A] = 0,05; [M] = 1,6
(coamorceur ajouté : [CCl_3COOH] = 0,003).

L'examen des figures 1 et 2 amène aux conclusions suivantes :

— On observe sur les courbes A une chute progressive du rendement et une chute immédiate de la viscosité intrinsèque lorsque l'on augmente la proportion de l'un des monomères.

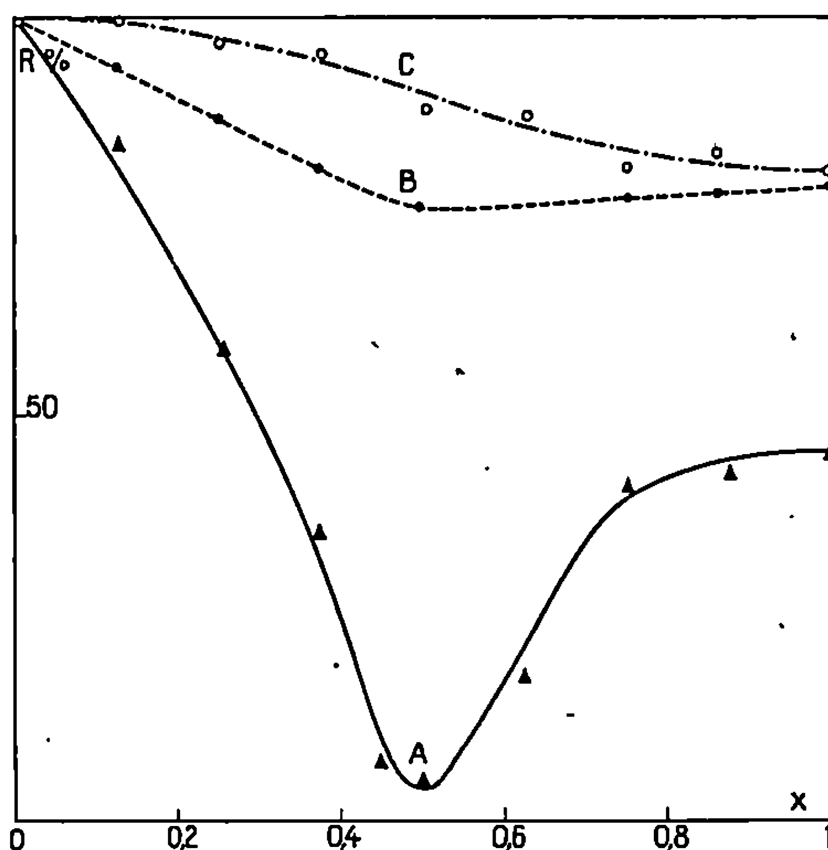


Fig. 1.

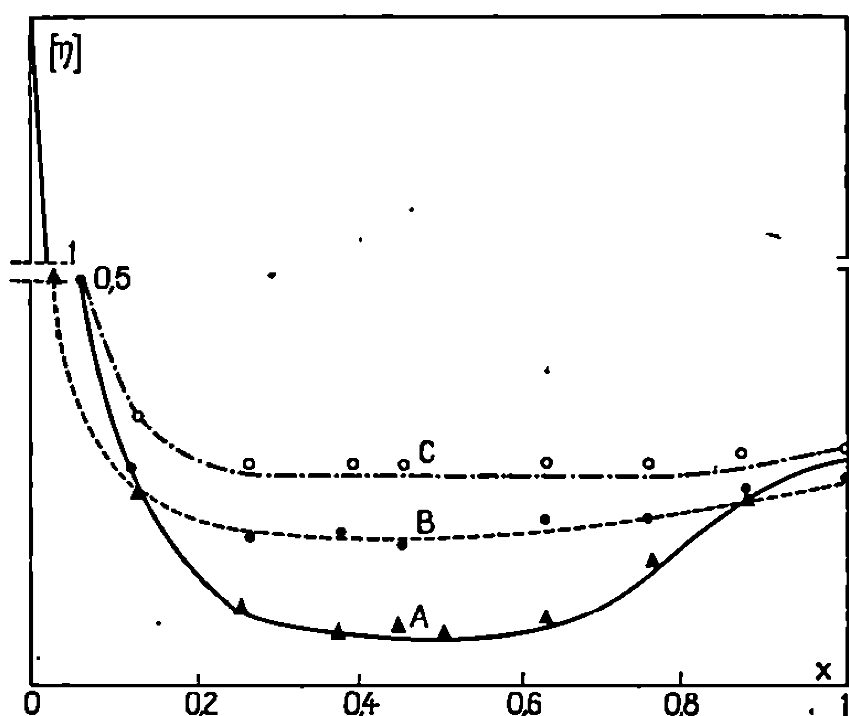


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes donnant le rendement en polymère précipité par le méthanol, en fonction de la fraction molaire *x* d'isobutylène dans le mélange de départ, pour le couple indène-isobutylène.

Courbe (A) : [A] = 0,01; [M] = 1,6 (pas de coamorceur ajouté);
» (B) : [A] = 0,05; [M] = 1,6 (pas de coamorceur ajouté);
» (C) : [A] = 0,05; [M] = 1,6 (coamorceur : [CCl_3COOH] = 0,003).

Fig. 2. — Courbes donnant la viscosité intrinsèque des polymères dans les mêmes conditions que pour les courbes de la figure 1.

L'influence de la concentration en amorceur sur le rendement est considérable : pour une même valeur de *x* on passe de 4 à 80 % quand [A] passe de 0,01 à 0,05. Le même effet est observé avec les viscosités intrinsèques mais beaucoup moins nettement.

— La présence du coamorceur permet d'augmenter le rendement de 15 % environ. Nous n'avons pas reproduit sur les figures 1 et 2 les courbes relatives à l'utilisation de CF_3COOH comme coamorceur; elles se confondent sur leur plus grande partie avec celles obtenues en utilisant CCl_3COOH comme coamorceur.

Dans tous les cas le polyisobutylène se présente sous forme d'une gomme. Les autres polymères sont des poudres blanches à l'exception de ceux

pour lesquels $x = 0{,}875$. Ces derniers sont formés de deux phases : l'une est une poudre blanche, l'autre une gomme, leur séparation se fait aisément lors du lavage au méthanol : la gomme beaucoup plus dense tombe au fond du bécher, tandis que la poudre reste en suspension.

Le problème était de savoir s'il s'agissait de deux polymères ou deux comopolymères. Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'en ce qui concerne la poudre, la netteté de la zone de fluidification exclut la possibilité d'un mélange de deux polymères. En ce qui concerne la gomme, il ne nous a pas été possible de repérer avec une précision suffisante sa zone de fluidification.

L'analyse par spectrographie infrarouge a montré que dans tous les cas la gomme est plus riche en isobutylène que la poudre.

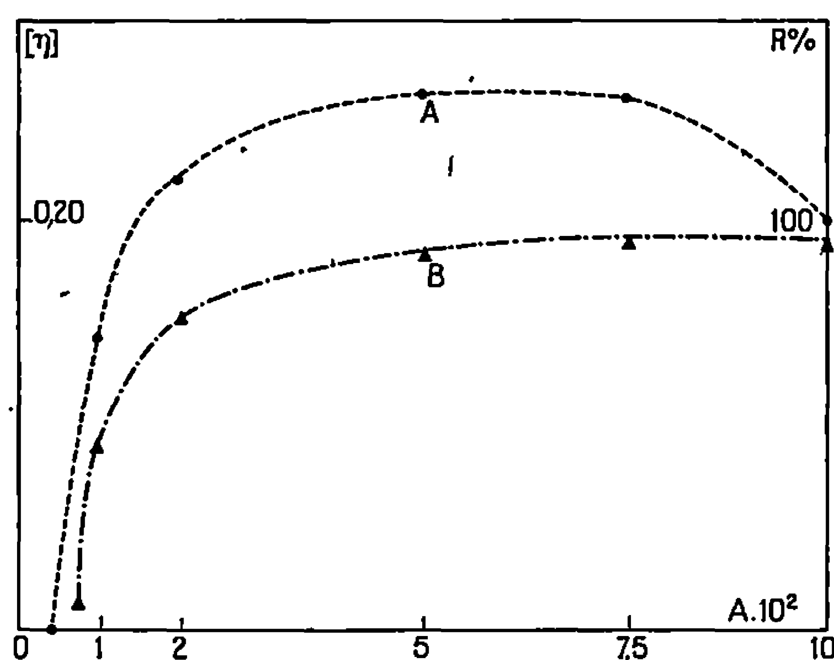


Fig. 3. — Courbes donnant R % et [η] en fonction de [A] pour le couple isobutylène-indène.
On a pris : $x = 0{,}5$ et [M] = 1. — Courbe (A) : R %; Courbe (B) : [η].

Nous n'avons pas jugé nécessaire de reporter les résultats relatifs aux températures de fluidification des différents copolymères. On note pour les copolymères poudreux, une augmentation de la température de fluidification, lorsque la fraction molaire d'isobutylène diminue, ainsi lorsque x varie de 0,750 à 0 le point de début de ramollissement passe en gros de 65 à 240°. D'une façon générale, la nature du coamorceur ou du solvant n'influe pas sur la température de fluidification. En ce qui concerne les produits gommeux, il est impossible de repérer de façon convenable la température de ramollissement.

L'étude de l'influence de la concentration en amorceur a été faite pour un mélange de départ défini par $x = 0{,}5$, avec [M] = 1 et [CCl_3COOH] = 0,003.

Les résultats sont donnés par la figure 3, on voit que la valeur [A] = 0,06 est optimale pour le rendement.

Une étude analogue faite pour la concentration en monomère a montré que les résultats en étaient pratiquement indépendants avec cependant un très léger maximum pour [M] = 1.

Lorsqu'on utilise le chlorure d'éthyle comme solvant on observe pour les homopolymères une augmentation des viscosités intrinsèques. Cependant pour les copolymères, non seulement cette augmentation des viscosités n'est pas conservée, mais en plus, on observe une diminution des rendements.

Les rapports de réactivité du couple isobutylène-anéthole ont été déterminés à — 78° avec [M] = 1,6 et [$TiCl_4$] = 0,01. Le dosage des copolymères a été fait par spectrographie infrarouge en utilisant une bande propre au polyindène ($\nu' = 750\ cm^{-1}$, $\varepsilon = 1381\ mole^{-1}.cm^{-1}$).

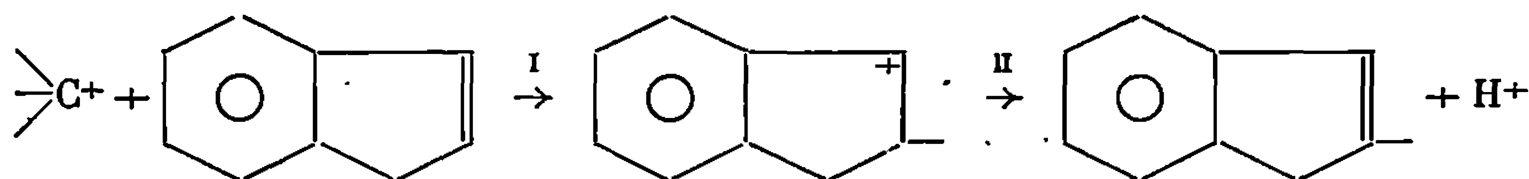
L'indice 1 est relatif à l'isobutylène et l'indice 2 à l'indène; on trouve

$$r_1 = 1,1 \pm 0,2, \qquad r_2 = 2,2 \pm 0,2.$$

3. Conclusions. — Lors de la copolymérisation du couple indène-isobutylène on observe des abaissements marqués des masses molaires dès que l'un des monomères est en mélange avec l'autre. Ces abaissements sont probablement dus à des transferts croisés.

La valeur des rapports de réactivité montre que la copolymérisation n'est pas favorisée. Cependant, il ne fait aucun doute que les produits obtenus sont des copolymères : étroitesse de la zone de fluidification et texture très homogène.

Kennedy (7) a récemment étudié l'abaissement des masses molaires des polymères obtenus lors de la polymérisation de l'isobutylène lorsque celle-ci est faite en présence d'oléfines cycliques. Les conditions expérimentales de cet auteur sont assez différentes des nôtres (amorceur $AlCl_3$ et solvants autres que le chlorure de méthylène). Cependant, il semble que l'un des mécanismes d'arrêt des chaînes qu'il propose puisse être retenu dans notre cas :



Il est évident qu'une fois l'étape I achevée deux possibilités existent : étape II ou attaque d'une autre molécule de monomère avec poursuite de la copolymérisation. D'après nos résultats la deuxième possibilité serait favorisée par les hautes concentrations en amorceur.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) E. Maréchal, J. J. Basselier et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1740.
(2) P. Sigwalt et E. Maréchal, *Europ. Polym. J.*, 2, 1966, p. 15.
(3) E. Maréchal et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071.
(4) E. Maréchal, C. Bit et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3487.
(5) E. Maréchal, J. P. Evrard et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) P. Sigwalt, *J. Pol. Sc.*, 52, 1961, p. 15-22.
(7) J. P. Kennedy, S. Dank et R. G. Squires, *J. Makromol. Sc.*, A, 1, n° 6, 1967, p. 961.

(*I. N. S. de Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Membranes à activité enzymatique. Synthèses de membranes à enzymes liées par covalence; caractérisation de l'activité catalytique par diffusion-réaction.* Note (*) de MM. **Éric Sélégny**, **Stratis Avrameas**, **Georges Broun** et **Daniel Thomas** présentée par M. Georges Champetier.

Des agents polyfonctionnels de condensation permettent l'immobilisation d'enzymes par réticulations par covalence, à l'intérieur de membranes de macromolécules synthétiques ou naturelles. Leur activité catalytique est illustrée ici par la diffusion-réaction du glucose, dont la transformation en acide gluconique par le glucose-oxydase est conforme aux calculs.

Des récents travaux visent à étudier le comportement de molécules enzymatiques enfermées dans des supports insolubles [([1]) à ([5])].

Le rôle d'une trame insoluble dans la fonction de certaines enzymes mérite une étude en vue d'expliquer leur comportement lorsqu'elles sont liées à des organites cellulaires. Réciproquement, l'influence de la fonction enzymatique sur les propriétés du support insoluble mérite une étude approfondie en vue d'éclairer certains phénomènes de transport à travers les membranes biologiques. Dans ce but, nous avons fixé à l'aide d'agents de condensation bifonctionnels provoquant des réactions de pontage, des enzymes sur un support membranaire. En diffusion, le profil de la concentration de substrat au sein de la membrane peut faire l'objet d'un calcul en admettant en première approximation une densité suffisamment régulière des sites actifs.

La *réalisation* des membranes utilise une méthode de fixation par réticulation et pontage entre *deux ou plusieurs* molécules de protéines enzymatiques à l'intérieur d'une trame macromoléculaire insoluble; les molécules protéiques non modifiées sont éluées de celle-ci.

Le *support* le plus utilisé dans notre expérimentation était hydrophile comme la cellulose, soit sous forme de papier de chromatographie, soit sous celle de « cellophane » (cellulose décristallisée). La *réticulation* est opérée en particulier par l'action de l'*o*-dianisidine bis-diazotée. Cet agent bifonctionnel de diazotation se fixe sur les fonctions amine libres d'une ou plusieurs chaînes polypeptidiques de l'enzyme, et ponte ces chaînes entre elles. *Par exemple :* Des feuilles de « cellophane » de 0,05 mm d'épaisseur (550 PT 00 de « Rhône-Poulenc ») sont imprégnées d'une solution d'enzyme à 20 mg/ml de protéine. La solution est évaporée à sec par ventilation en chambre froide. Avec une solution plus diluée, une à trois imprégnations successives sont ainsi possibles suivant l'activité que l'on souhaite donner à la membrane. Après dessiccation, une solution d'*o*-dianisidine bis-diazotée à 5 mg/ml dans un tampon phosphate 0,02 M, pH 6,8, imprègne la membrane, puis celle-ci est rincée longuement avec

agitation dans plusieurs bains d'eau, en vue d'éliminer les molécules d'enzymes non fixées et l'excès de réactif.

Des membranes porteuses de *glucose-oxydase* (d'*Aspergillus Niger*) et d'*anhydrase carbonique* (de globule rouge de bœuf) ont été réalisées. Les résultats obtenus avec la *glucose oxydase* fixée sur cellophane sont cités ici pour exemple.

Après équilibration dans plusieurs bains de tampon phosphate (pH 6,8), *les essais d'activité* ont été pratiqués d'abord par agitation de la membrane active dans une solution contenant le substrat. Nous avons ensuite étudié la diffusion forcée du *substrat* à travers la membrane, par l'application

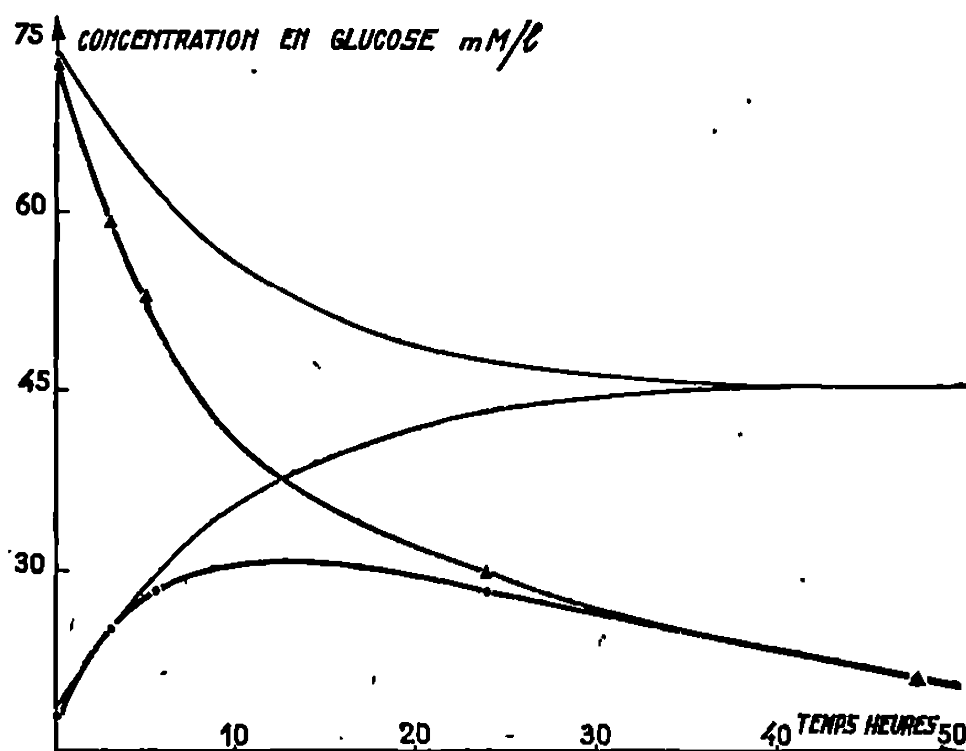


Fig. 1.

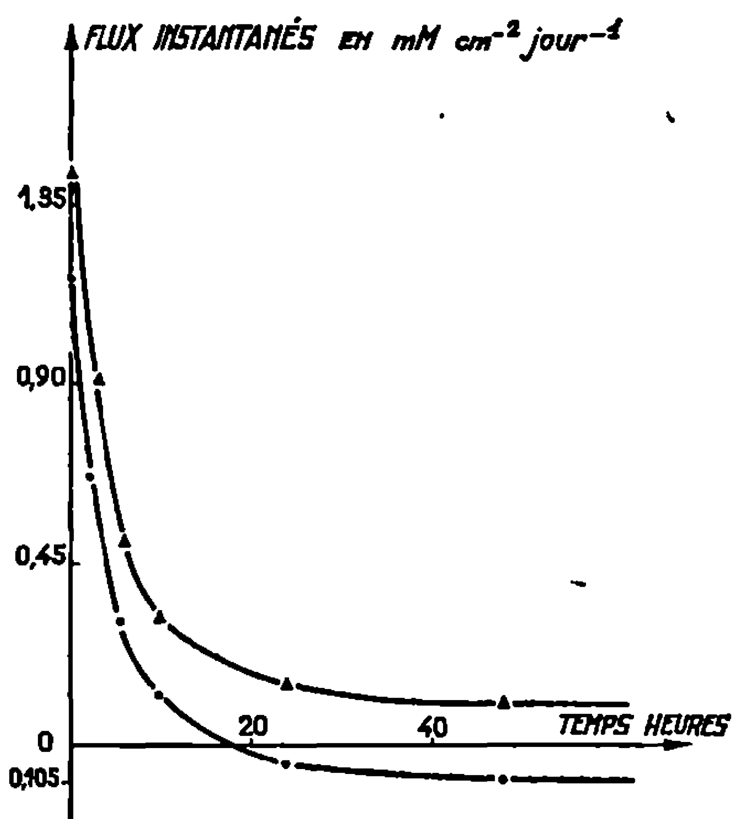


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation des concentrations en glucose (substrat), en diffusion simple (N_2) (—) et au cours d'une diffusion-réaction dans les compartiments donneur (—▲—) et accepteur (—●—).

Fig. 2. — Variation des flux instantanés de substrat pour les compartiments donneur (—▲—) et accepteur (—●—), en diffusion-réaction.

d'un gradient de concentration, dans un appareil à deux compartiments semblables séparés par la membrane à tester, à l'abri de toute différence de pression osmotique.

Les molécules réticulées à l'intérieur de la membrane de « cellophane » conservent leur activité. *Le glucose s'oxyde en acide gluconique pendant sa diffusion à travers la membrane, en présence d'oxygène moléculaire mais il n'y a pas de transformation sous azote.* Nous dosons le substrat par la méthode de Hyvarinen et Nikkila ([6]); un dosage périodimétrique nous donne la somme des concentrations de substrat et de produit; par différence, nous obtenons la concentration en acide gluconique, que l'on confirme par acidimétrie.

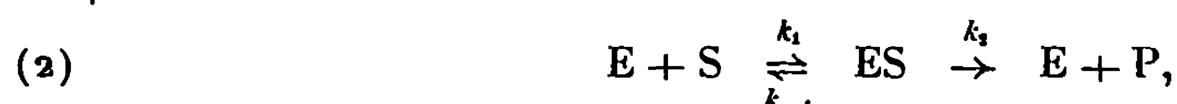
On peut prévoir par le calcul, puis vérifier expérimentalement, l'activité enzymatique par son influence sur le flux du substrat à travers la membrane. *Dans la membrane*, la variation de concentration du substrat (S) en fonction du temps $\partial(S)/\partial t$, en un point quelconque ($\times$) est due à la fois à la réaction enzymatique et à la diffusion :

(1) $$\frac{\partial(S)}{\partial t} = \left(\frac{\partial(S)}{\partial t}\right)_{\text{diffusion}} + \left(\frac{\partial(S)}{\partial t}\right)_{\text{réaction}}.$$

On a en régime stationnaire

(1') $$\frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad \text{en tout point.}$$

Le schéma classique de Michaelis, en excès d'oxygène, nous donne



(2) $$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_2}{\rightarrow} E + P,$$

où E, site actif libre; P, produit formé,

(3) $$\left(\frac{\partial(S)}{\partial t}\right)_{\text{réaction}} = -\left(\frac{\partial[P]}{\partial t}\right)_{\text{réaction}} = -\frac{k_2 E_0 [S]}{k_M + [S]},$$

E_0, concentration totale; k_M, constante de Michaelis en site enzymatique.

La membrane est placée entre deux compartiments dans lesquels les concentrations en substrats sont désignées par $[S_1]$ et $[S_2]$. Nous considérons la diffusion, dans la direction perpendiculaire à la surface de la membrane; le sens positif est celui qu'implique la loi de Fick :

$$\left(\frac{\partial[S]}{\partial t}\right)_{\text{diffusion}} = D\frac{\partial^2[S]}{\partial x^2} \quad \text{(D, cœfficient de diffusion du glucose)}$$

qui peut se combiner avec (1) et (1'),

(4) $$\frac{d^2[S]}{\partial x^2} = \frac{k_2 E_0}{D}\,\frac{[S]}{k_M + [S]}.$$

Les solutions particulières s'obtiennent sur calculatrice électronique. Mais quand $[S] \gg k_M$ la solution analytique de cette équation est aisée, les deux constantes d'intégration sont obtenues en donnant à x les valeurs zéro ($S = S_1$) et e, épaisseur de la membrane ($S = S_2$). Nous obtenons

(5) $$[S] = \frac{k_2 E_0}{D} x^2 + \left[\frac{[S_2] - [S_1]}{e} - \frac{k_2 E_0}{2D} e\right] x + [S_1].$$

Nous connaissons ainsi le profil de S en fonction de x à l'intérieur de la membrane. L'expression du flux est

(6) $$J = -D\frac{d[S]}{dx} = -k_2 E_0 x + \left[\frac{[S_1] - [S_2]}{e} D + \frac{k_2 E_0}{2} e\right].$$

On calcule, pour le substrat, le flux entrant J_1 ($x = 0$) :

$$J_1 = \frac{[S_1] - [S_2]}{e} D + \frac{k_2 E_0}{2} e;$$

l'expression de J_2 flux sortant ($x = e$) est identique au signe du deuxième terme de droite près.

Nous avons donc

$$J_1 - J_2 = k_2 E_0 e.$$

Expérimentalement, on mesure J_1 et J_2 en diffusion-réaction. Par ailleurs, on obtient le coefficient de diffusion D du glucose à travers la même membrane par application de la loi de Fick, *en absence d'oxygène*, donc en absence de réaction. Dans les conditions opératoires, $k_2 E_0$ est la vitesse de formation de l'acide gluconique, qui peut être déterminée. *Résultats :* Avec une membrane du type décrit et des concentrations initiales $[S_1^0] = 72$ mM.l^{-1}, $[S_2^0] = 21$ mM.l^{-1} on a $D = 0{,}12 \pm 0{,}01$ cm^2.Jour^{-1} à 25°C; $k_2 E_0$, est de 44,4 mM.cm^{-3}.Jour^{-1}. Sur la figure 1, on trouve les variations de (S_1) et (S_2) en fonction du temps pour une diffusion simple et une diffusion-réaction. La figure 2 compare les courbes théoriques calculées et les points expérimentaux des flux instantanés.

En conclusion, nous avons pu démontrer par diverses méthodes, dont nous n'avons cité qu'un exemple, la possibilité de synthèse de membranes à action enzymatique provoquant des catalyses sans équivalent avec des molécules synthétiques, ainsi que la conservation de l'activité de l'enzyme liée par covalence. Le comportement d'une telle membrane répond aux prévisions théoriques de diffusion-réaction. Les détails de calcul et d'expérimentation, l'étude de la sélectivité ainsi que les membranes à plusieurs enzymes pures ou prises dans leur milieu naturel, l'illustration des divers types d'actions, feront l'objet d'un mémoire.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du Contrat D.G.R.S.T. n° 66/00/419, Action-concertée Chimie macromoléculaire, « Programme membrane ».

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) R. GOLDMAN, H. I. SILMAN, S. R. CAPLAN, O. KEDEM et E. KATCHALSKI, *Science*, 150, 1965, p. 758.
(2) C. J. EPSTEIN et C. B. ANFINSEN, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2175.
(3) M. A. MITZ et L. J. SUMMARIA, *Nature*, 189, 1961, p. 576.
(4) ELI A. BAR et E. KATCHALSKI, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 1690.
(5) Y. LEVIN, M. PECHT, L. GOLDSTEIN et E. KATCHALSKI, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 1905.
(6) A. HYVARINEN et E. NIKKILA, *Clin. Chim. Acta*, 7, 1962, p. 142.

(*Laboratoires de Chimie macromoléculaire*
de la Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime,
de Biochimie médicale
de l'Hôpital Charles-Nicolle à Rouen, Seine-Maritime
et *d'Immunochimie*
de l'Institut de Recherche sur le Cancer à Villejuif, Val-de-Marne.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire d'une vitamine* K_3. Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sulfonate de sodium de la méthyl-2 dioxo-1.4 tétraline est l'une des plus actives vitamines K de synthèse.

Le produit commercial en solution dans un mélange de toluène et de méthanol, a été cristallisé en prismes incolores de symétrie monoclinique.

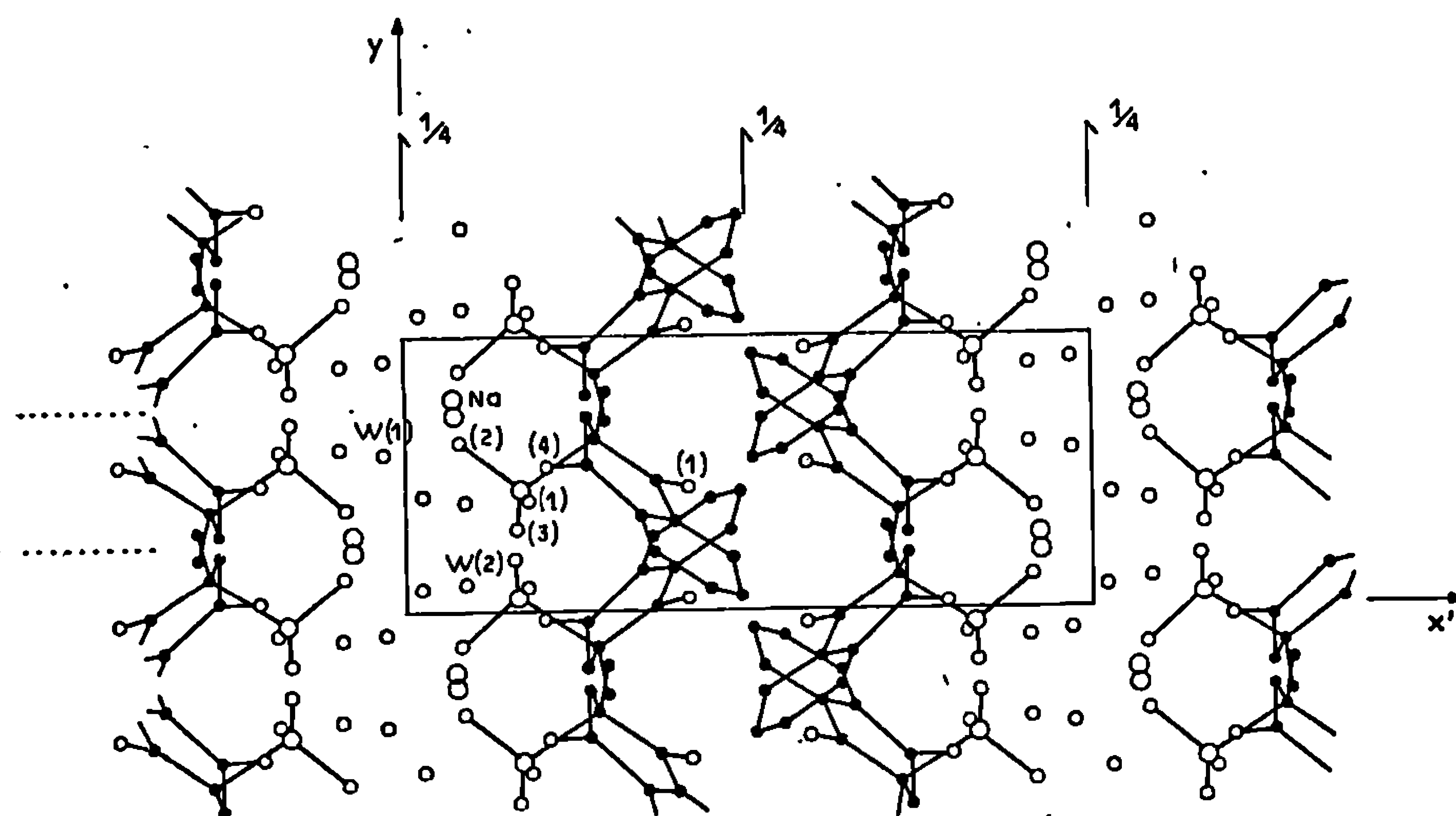


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à [001].

Trois formes cristallines ont été mises en évidence; la forme que nous avons envisagée s'est révélée être, à l'analyse thermique et cristallographique, un dihydrate.

Les caractères de la maille cristalline, déterminés par diffraction des rayons X dans une chambre de Bragg, sont : $a = 15{,}98 \pm 0{,}02$ Å; $b = 5{,}97 \pm 0{,}01$ Å; $c = 15{,}03 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 115°$; groupe de symétrie, $P\,2_1/c$; nombre de molécules dans la maille : 4 pour 8 molécules d'eau (b, axe d'allongement du cristal).

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'une échelle étalon sur rétigramme de De Jong.

Les positions des atomes de soufre et de sodium ont été déduites de la distribution de Patterson de la structure. Environ 400 signes ont été

déterminés, les uns par la contribution prépondérante des atomes semi-lourds au facteur de structure, les autres par une méthode procédant de la relation de Sayre. L'ensemble des atomes de la structure a pu être mis ainsi en évidence sur la fonction densité électronique correspondante. Les paramètres atomiques, coordonnées et coefficients d'agitation thermique isotrope, affinés par méthode de moindres carrés sur ordinateur « I.B.M.-7044 », sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(Å²).
C (1)	0,3412	0,4821	0,4209	2,9
C (2)	0,2610	0,6383	0,3783	2,5
C (3)	0,2482	0,7289	0,2774	3,6
C (4)	0,2487	0,5503	0,2093	3,0
C (5)	0,3437	0,2363	0,1889	3,3
C (6)	0,4156	0,0827	0,2269	3,1
C (7)	0,4655	0,0621	0,3297	3,8
C (8)	0,4433	0,1966	0,3934	2,9
C (9)	0,3684	0,3483	0,3538	2,3
C (10)	0,3218	0,3690	0,2500	2,4
C (H_3)	0,2737	0,8298	0,4520	4,0
O (1)	0,3844	0,4524	0,5104	4,2
O (4)	0,1965	0,5460	0,1203	4,2
O (1, S)	0,1634	0,4170	0,4528	5,7
O (2, S)	0,0793	0,6396	0,3070	6,9
O (3, S)	0,1525	0,3024	0,2987	4,8
S	0,1562	0,4827	0,3594	3,0
Na^+	0,0668	0,7572	0,0077	3,8
W (1)	—0,0234	0,5789	0,0895	4,2
W (2)	0,0790	0,0922	0,1048	5,6

Du point de vue de la conformation moléculaire, le noyau tétralone doit être considéré comme la simple juxtaposition d'un noyau benzénique et d'un noyau alicyclique réguliers; le cycle phényle est rigoureusement plan, l'enchaînement O(1), C(1), C(2), C(3), C(4), O(4) a une structure « chaise » très accusée. Le caractère double des liaisons carbonyles est plus faible que celui des liaisons correspondantes des quinones vraies (para).

Du point de vue de l'organisation cristalline, les molécules bien que remplissant les conditions d'autocomplexion ne présentent pas de liaisons de superposition par transfert de charge; l'encombrement stérique des substituants méthyle et sulfonate du carbone C(2) tétraédrique interdit, en effet, toute approche moléculaire par recouvrement.

L'ion Na^+ a la coordinance octaédrique habituelle dans les composés ioniques : il est lié à quatre molécules d'eau, un oxygène de groupement carbonyle, un oxygène de groupement sulfonate.

L'oxygène de l'eau a une configuration sp^3 tétraédrique : il est lié par liaisons hydrogène à deux oxygènes de groupement (SO_3) et par l'intermédiaire de ses doublets à deux cations sodium.

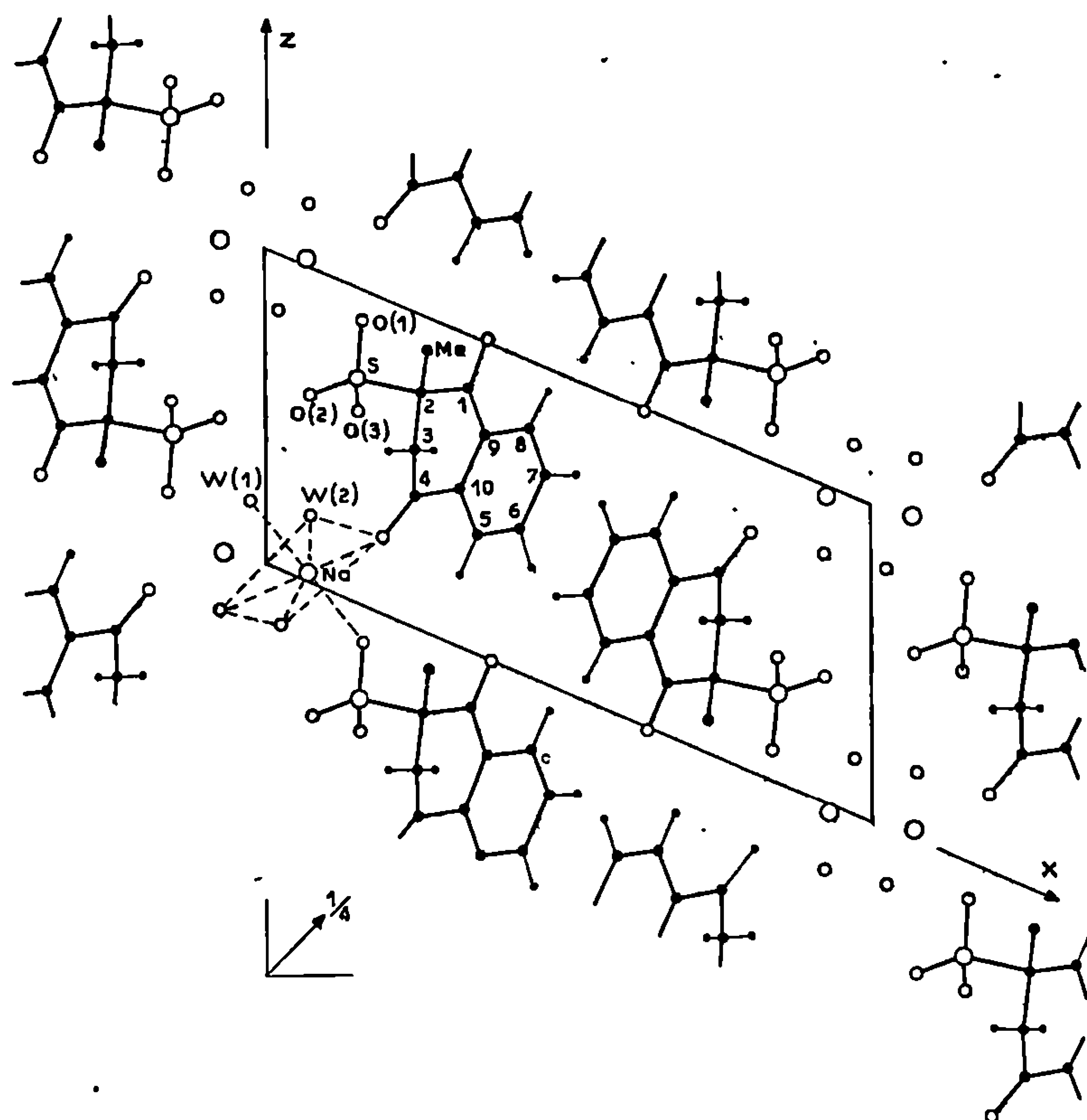


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à [010].

L'oxygène O(4) du groupement carbonyle est hybridé en *sp* comme dans la plupart des quinones; l'oxygène O(1) n'entre pas en liaison.

(*) Séance du 17 avril 1968.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Maurice Le Demezet**, présentée par M. Henri Moureu.

Le fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans le diméthylsulfoxyde a été étudié. Cette électrode est indicatrice de la concentration des protons solvatés dans tout le domaine d'acidité du solvant et permet donc l'établissement de l'échelle d'acidité. Les pK_A de quelques couples acide-base et le produit ionique du solvant ($pK_i = 33,3 \pm 0,5$) ont été déterminés.

L'étude des réactions acide-base dans le diméthylsulfoxyde a surtout été abordée par l'intermédiaire des échelles de Hammett [(1), (2)]. Des mesures de constantes d'acidité ont été également effectuées par potentiométrie à l'électrode de verre [(3), (4), (5)]. L'électrode à hydrogène a été très peu utilisée et uniquement en potentiométrie à courant nul [(5), (6)]. Nous avons donc entrepris l'étude systématique de son fonctionnement dans le diméthylsulfoxyde.

La purification du solvant et les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail sont identiques à ceux précédemment décrits (7). La teneur moyenne en eau des solutions est de l'ordre de 10^{-2} M.

1. Fonctionnement de l'électrode à hydrogène. — *a. Milieu acide fort.* — Le diméthylsulfoxyde est nettement plus basique que l'eau, $\Delta pK \# 2$ [(3), (4)]. Pour des solutions d'acides forts dont la teneur en eau est inférieure à 1 M, on peut légitimement admettre que le proton est solvaté uniquement par le diméthylsulfoxyde. Nous l'avons désigné par le symbole H^+.

La réaction de fonctionnement de l'électrode est



$$(1)\qquad 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2.$$

Dans le cas de solutions diluées d'acide perchlorique, méthanesulfonique ou paratoluènesulfonique, saturées d'hydrogène à la pression atmosphérique, les potentiels d'équilibre à courant nul vérifient la loi de Nernst : la pente de la droite $E = f(\log C)$ est de 59 mV/unité de log pour C variant de 10^{-4} à 10^{-2} M (pente théorique 59 mV/unité de log). Dans le domaine de concentration étudié, ces acides peuvent donc être considérés comme totalement dissociés.

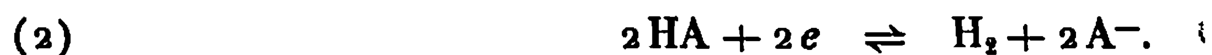
Si la réaction électrochimique (1) est réversible en présence de platine platiné, la courbe voltampérométrique a pour équation

$$E = \text{Cte} + \frac{0,059}{2} \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{i_{H_2} - i}.$$

La transformée logarithmique de la courbe expérimentale (*fig.*, courbe 1) est bien une droite, de pente 50 mV/unité de log (pente théorique

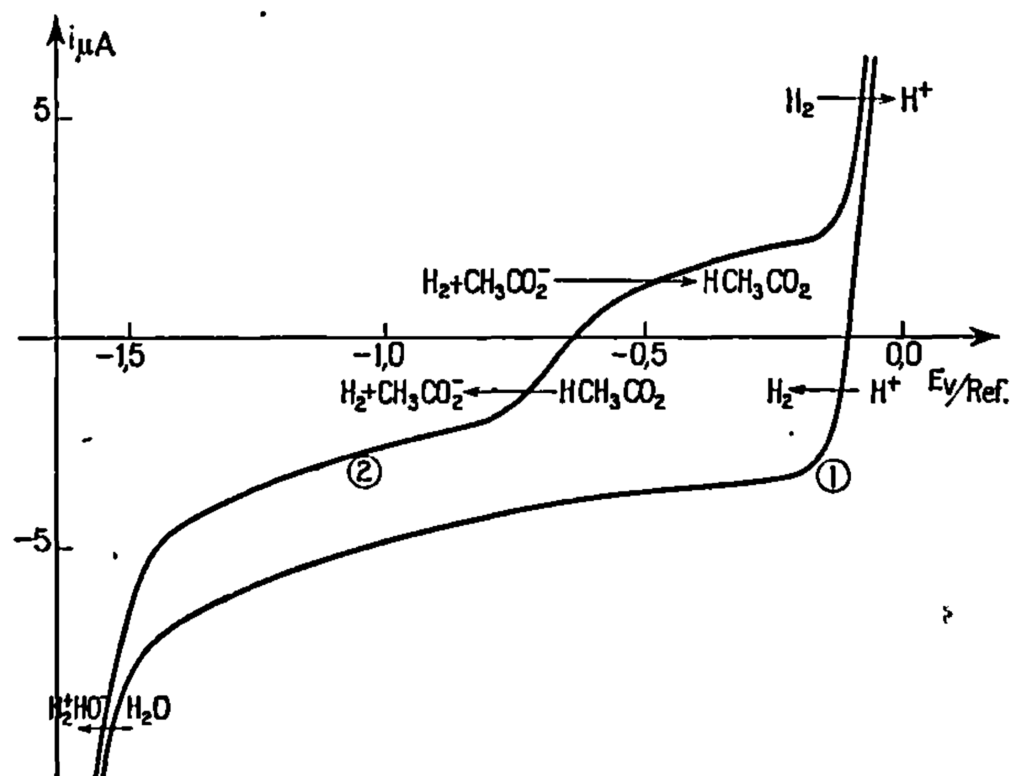
30 mV/unité de log). Le système oxydoréducteur H_2/H^+ n'est donc pas un système rapide au sens rigoureux du terme.

b. Milieu acide faible. — En présence d'un acide faible (complexe suffisamment stable du proton), la réaction de fonctionnement de l'électrode à l'hydrogène devient



(2) $$2\,HA + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2\,A^-.$$

Nous avons vérifié pour différents mélanges tampons HA/A^- que la hauteur de la vague cathodique est bien proportionnelle à la concentration



Courbes voltampérométriques du système H (O)/H (I) sur platine platiné en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M.

Référence $Ag/AgCl_2^-$ 10^{-3} M, LiCl 0,1 M.

Courbe 1 : Acide paratoluènesulfonique 10^{-3} M.

» 2 : Tampon acétique 10^{-3} M.

de HA et que celle de la vague anodique est proportionnelle à la concentration de A^- (*figure*, courbe 2). La loi de Nernst de la forme $E = Cte - 0{,}059 \log(|A^-|/|HA|)$ est bien vérifiée (pente : — 59 mV/unité de log pour une variation de 1 à 10 de $|A^-|/|HA|$).

c. Milieu alcalin. — L'espèce la plus basique qui puisse exister dans le solvant est l'anion diméthylsulfinyle $CH_3SOCH_2^-$, base conjuguée du diméthylsulfoxyde dont l'existence a été démontrée par Corey [8]. En présence de cet anion, la réaction de fonctionnement de l'électrode à hydrogène devient



(3) $$2\,CH_3SOCH_3 + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2\,CH_3SOCH_2^-.$$

Nous avons vérifié la loi de Nernst sur des solutions diluées d'anion de Corey; la pente de la droite $E = f(\log C)$ est de 60 mV/unité de log, pour C variant de 10^{-3} à 10^{-2} M (pente théorique : 59 mV/unité de log).

Nous pouvons donc conclure que l'électrode à hydrogène peut être utilisée comme électrode indicatrice de la concentration de H^+ dans tout le domaine d'acidité du diméthylsulfoxyde.

2. DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITÉ DE QUELQUES COUPLES ACIDE-BASE. — Les pK_A ont été calculés à partir de mesures potentiométriques à courant nul effectuées sur des solutions tampons saturées d'hydrogène à la pression atmosphérique (électrode de platine platiné). Ces solutions ont été obtenues en ajoutant à un acide de concentration C, une solution d'anion de Corey (ou d'hydroxyde de tétrabutylammonium) de concentration C/2. Les solutions contenaient également du perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1 M.

Pour chacun des couples acide-base étudiés, nous avons vérifié que le potentiel mesuré correspondait bien à un potentiel défini en traçant la courbe voltampérométrique correspondante. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Acide.	Concentration des tampons.		pK_A.
Salicylique	10^{-3} M	10^{-2} M	$6,6 \pm 0,1$
Monochloracétique	10^{-3} M	10^{-2} M	$8,9 \pm 0,1$
Benzoïque	10^{-3} M	10^{-2} M	$10,9 \pm 0,1$
Acétique	10^{-3} M	10^{-2} M	$12,6 \pm 0,1$
Eau	10^{-2} M		$28,2 \pm 0,2$

3. DÉTERMINATION DU PRODUIT IONIQUE. — Le produit ionique du solvant est donné par l'expression (9) :

$$pK_i = \frac{E^0 - E'^0}{0,059}.$$

E^0 et E'^0 étant les potentiels normaux apparents du couple H (O)/H (I) en milieu acide et en milieu alcalin.

E^0 et E'^0 sont obtenus par extrapolation à partir des mesures potentiométriques effectuées sur des solutions diluées d'acide fort et de base forte en milieu de force ionique 0,1 M,

$$E^0 = 0,070 \text{ V/Réf.}, \qquad E'^0 = -1,900 \text{ V/Réf.},$$

d'où

$$pK_i = 33,3 \pm 0,5.$$

Cette valeur est très différente de celle proposée par Reddy (5) ($pK_i = 17,3$) mais en assez bon accord avec celle calculée par Steiner [(2c), (2d)] à partir de mesures spectrophotométriques ($pK_i \# 32$).

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) D. DOLMAN et R. STEWART, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 911.

([2]) (*a*) E. C. STEINER et J. M. GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3054; (*b*) E. C. STEINER et J. M. GILBERT, *Ibid.*, 87, 1965, p. 382; (*c*) E. C. STEINER et J. D. STARKEY, *Ibid.*, 89, 1967, p. 2751; (*d*) E. C. STEINER, J. D. STARKEY, J. M. TRALMER et R. O. TRUCKS, Amer. Chem. Soc., *Div. Petrol. Chem. Preprints*, 12, 1967, C-11.

([3]) C. D. RITCHIE et R. E. USCHOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1721.

([4]) I. M. KOLTHOFF, M. K. CHANTOONI Jr et S. BHOWMIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 23.

([5]) T. B. REDDY, *Thèse*, Minnesota (U. S. A.), 1960.

([6]) C. JAMBON et J. C. MERLIN, Assemblée Ann. Soc. Chim. Fr., Nantes, 1967, Comm. orale.

([7]) J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DEMEZET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4744.

([8]) E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1345.

([9]) J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DEMEZET, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences de Brest, avenue Victor-le-Gorgeu, Brest, Finistère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique de la sulfuration du nickel pur par l'hydrogène sulfuré.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Crousier** et **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique de la réaction isotherme du nickel pur avec l'hydrogène sulfuré a été étudiée. Entre 400 et 600°C, elle suit une loi parabolique. L'énergie d'activation de cette réaction a été trouvée égale à 31 ± 3 kcal.mole⁻¹ dans l'intervalle de température 400-540°C.

A la suite de notre précédente étude sur la sulfuration du nickel ([1]), il nous a paru intéressant d'étudier le comportement d'un nickel de grande pureté dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré seul. En éliminant les perturbations que peuvent apporter les éléments étrangers à la réaction

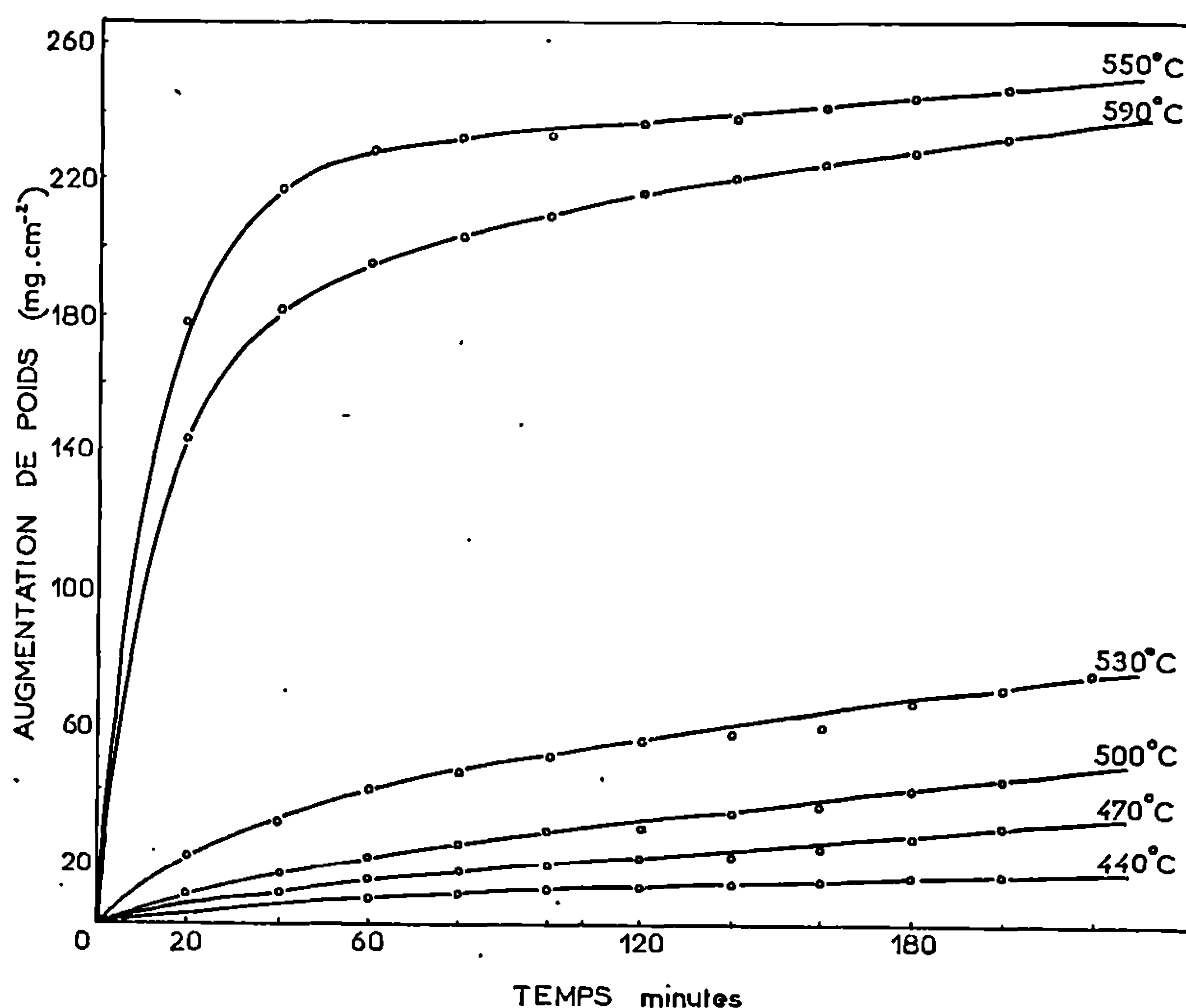


Fig. 1.

nickel-hydrogène sulfuré — impuretés dans le métal, gaz diluant de l'atmosphère réactionnelle — nous pouvions espérer atteindre une meilleure connaissance du phénomène. Dans la présente Note nous donnons les résultats relatifs à l'étude de la cinétique de la réaction dans de telles conditions.

L'appareillage et la méthode opératoire ont été décrits ailleurs ([1]). Rappelons simplement que nous suivons l'avancement de la réaction à

l'aide d'une thermobalance qui permet d'obtenir directement l'enregistrement de l'augmentation de poids de l'échantillon en fonction du temps.

Le métal utilisé, fourni par l'industrie, comporte les impuretés suivantes : fer 5.10^{-6}; silicium, 3.10^{-6}; magnésium, argent, calcium et cuivre, 1.10^{-6} chacun. Les échantillons sont des plaquettes de dimension $10 \times 10 \times 2$ mm, soumises à un polissage mécanique puis à un recuit sous hydrogène.

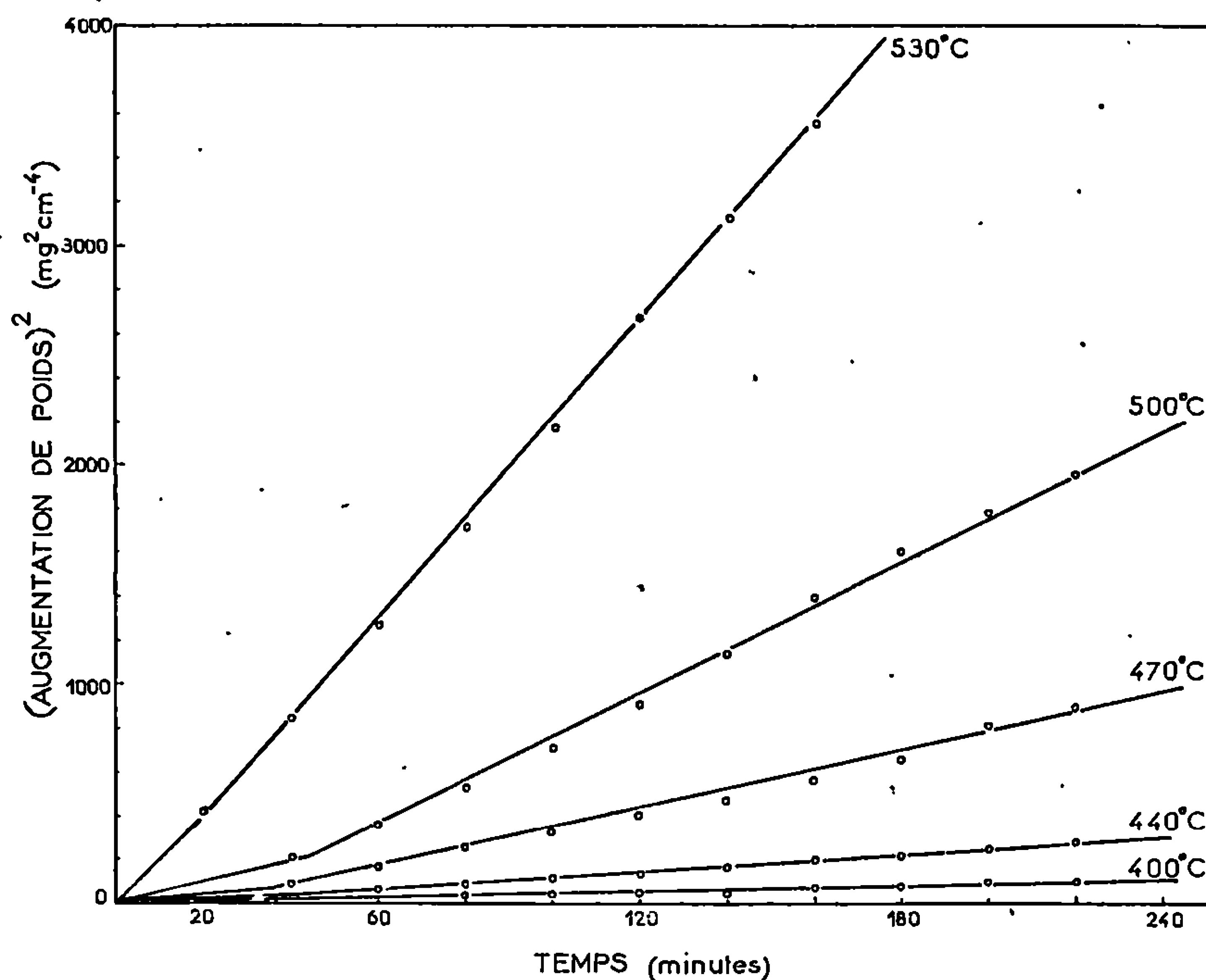


Fig. 2.

Nous avons opéré dans des conditions isothermes dans le domaine de température 400-600°C, sous une pression d'hydrogène de 760 torr, le débit de ce gaz étant de 225 cm³/mn, soit une vitesse de passage de 17 cm.s.

Les courbes $\Delta m = f(t)$ de la figure 1 représentent l'avancement de la réaction; Δm étant l'augmentation de poids par centimètre carré de la surface initiale de l'échantillon et t le temps. Leur allure générale permet de distinguer deux groupes de courbes : le premier groupe correspond à des températures inférieures à 540°C, le second à des températures supérieures. Dans le second groupe le gain de masse, en début de réaction, est beaucoup plus important et beaucoup plus rapide que dans le premier. Cette différence provient, ainsi que nous l'avons dit (1), de l'apparition de la phase non stœchiométrique $Ni_{4-x}\square_x S_2$ au-delà de 540°C (2).

La figure 2 donne les courbes $\Delta m^2 = f(t)$ pour les réactions effectuées aux températures inférieures à 540°C. Pour celles-ci, si l'on néglige une

très courte période initiale perturbée, on obtient une droite pour chaque température. La réaction se déroule donc selon une loi parabolique de la forme $\Delta m^2 = kt$, où k est la constante de vitesse de la réaction.

La figure 3 représente les variations de la constante de vitesse k en fonction de l'inverse de la température absolue T. La droite que nous obtenons permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction nickel-

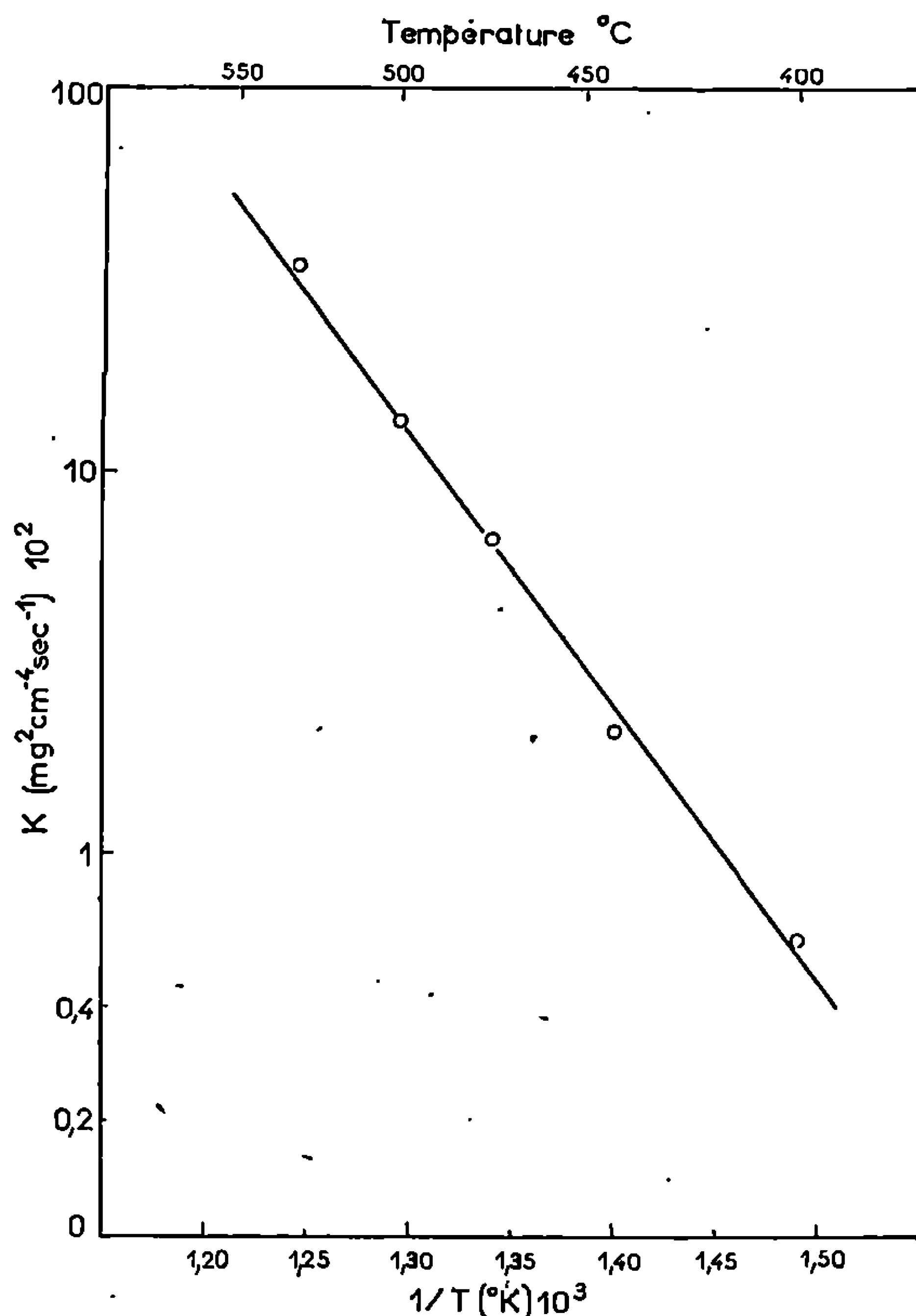


Fig. 3.

hydrogène sulfuré. Dans l'intervalle de température 400-540°C nous trouvons

$$E = 31 \pm 3 \text{ kcal/mole}.$$

Nous avons montré ([1]) que l'aspect particulier des courbes obtenues à des températures au-dessus de 540°C pouvait s'expliquer par la diffusion des ions nickel dans le sulfure $Ni_{1-x}\square_x S_2$. Les résultats rapportés ici montrent, par l'allure des courbes $\Delta m = f(t)$ et $\Delta m^2 = f(t)$, et par la valeur de l'énergie d'activation, que ce mécanisme de diffusion peut être étendu aux températures inférieures à 540°C.

L'influence des éléments alliés et des impuretés a été mise en évidence dans de nombreuses réactions gaz-solide et en particulier dans le cas de l'oxydation du nickel [([3]), ([4])]. Certaines impuretés influent sur la vitesse

de la réaction en augmentant ou en diminuant le nombre de lacunes disponibles pour la diffusion, cet effet dépendant de la dimension de la charge et de l'électronégativité des ions étrangers.

Nous avons voulu comparer les vitesses de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le nickel dans le cas de deux métaux de puretés différentes, avec une pression d'hydrogène sulfuré de 760 torr. Outre le nickel utilisé ci-dessus nous avons employé un nickel comportant les impuretés suivantes : fer, 0,001 %; magnésium, 0,02 %; soufre, 0,0009 %; il ne contient ni cobalt, ni cuivre, ni manganèse.

Le tableau donne les constantes de vitesses obtenues dans les deux cas :

Métal.	Constante de vitesse.	400°C.	440°C.	500°C.	530°C.
Très pur.....	$K \times 10^2$	0,63	2,10	13,75	34,10
Pur.........	$K \times 10^2$	0,09	0,16	3,25	8,83

On peut constater ainsi l'influence inhibitrice des éléments étrangers sur la réaction. Il serait intéressant de déterminer quelle est la part que prend, dans cette influence, chacune des impuretés présentes. Nous nous proposons de faire prochainement une telle étude.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) J. P. Crousier et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 162.
(2) G. Line et M. Huber, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3118.
(3) C. Wagner et K. Zimens, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 574.
(4) A. L. Horn, *Z. Metallkunde*, 40, 1949, p. 73.

(*Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le paramagnétisme de la solution solide de germanium dans le nickel.* Note (*) de MM. **Michel Baudry** et **Pierre Lecocq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence d'une transition dans le domaine paramagnétique.

Le nickel donne avec le germanium une solution solide de substitution, solution solide limitée selon la température entre 11 et 13 % atomique de germanium. Le point de Curie de ces alliages évolue linéairement en fonction de la teneur atomique croissante du germanium.

L'étude, menée dans le domaine paramagnétique depuis le point de Curie θ_c jusqu'à 1100°K, sur des alliages préparés par diffusion à partir de nickel et de germanium de grande pureté, révèle les faits suivants :

a. La variation de $1/\chi$, inverse de la susceptibilité en fonction de la température, se présente sous forme de deux segments de droite de pentes différentes se recoupant à la température T_t, température de transition (*fig.* 1) [(2), (3)].

Tableau des caractéristiques magnétiques des solutions solides Ni-Ge.

% at de germanium.	Domaine ferromagnétique.		Domaine paramagnétique de basse température.			Domaine paramagnétique de haute température.	
	μ_B.	θ_c.	μ_{eff}.	θ_p.	T_t.	μ'_{eff}.	θ'_p.
0.....	0,606	631	1,624	650	–	–	–
1.....	–	–	1,602	620	–	–	–
2.....	0,54	565	1,581	595	–	–	–
3.....	–	–	1,498	570	965	1,66	400
4.....	0,48	497	1,491	528	945	1,67	385
5.....	–	–	–	500	935	1,69	370
6.....	0,42	423	1,488	456	915	1,69	315
7.....	–	–	1,474	410	890	1,72	226
8.....	0,35	352	1,422	372	775	1,66	225
9.....	–	–	1,417	320	760	1,68	225
10.....	0,30	289	1,370	290	740	1,67	100
11.....	–	–	1,315	250	700	1,69	100

Les températures sont exprimées en degrés absolus.

b. Entre le point de Curie θ_c et le point T_t, chaque alliage suit une loi de Curie-Weiss, caractérisée par le point de Curie paramagnétique θ_p et la constante de Curie C. Dans ce domaine de température que nous appellerons domaine paramagnétique de basse température, le moment efficace varie linéairement de 1,624 à 1,315 μ_B par atome de nickel quand la teneur en germanium augmente de 0 à 11 % atomique. La courbe des

points de Curie paramagnétiques en fonction de la teneur en germanium est linéaire et parallèle à celle des points de Curie ferromagnétiques θ_c (*fig.* 2).

c. La température de transition diminue à mesure que la teneur en germanium augmente et passe d'une valeur voisine de 1000°K pour 3 %, à 700°K pour 11 %. La température de transition extrapolée pour le nickel se situe aux environs de 1130°K, ce qui confirme et précise les données de Sucksmith et Pierce qui observaient deux lois de Curie-Weiss différentes dans les intervalles de température 773-1123°K et 1198-1473°K (4).

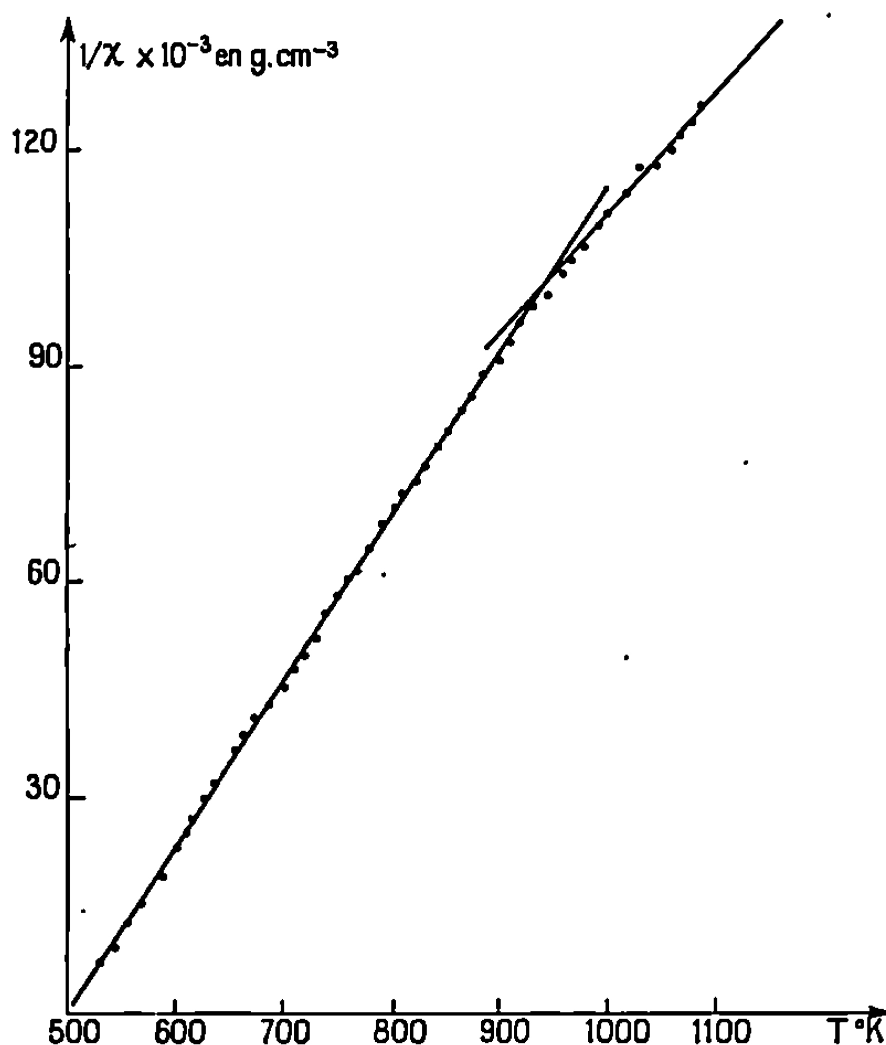


Fig. 1. — Inverse de la susceptibilité d'un alliage nickel-germanium à 5 % at. de germanium, en fonction de la température.

d. Dans le domaine de température situé au-dessus de la température de transition T_t, domaine que nous appellerons domaine paramagnétique de haute température, le moment paramagnétique du nickel est pratiquement constant et égal à 1,70 μ_B par atome de nickel. La courbe des points de Curie θ'_p est, elle aussi, linéaire et parallèle à la courbe des points de Curie ferromagnétiques mais elle se situe en dessous de cette dernière (*fig.* 2).

De ces constatations expérimentales, résumées dans un tableau, peuvent se déduire les quelques remarques suivantes :

a. Dans l'état ferromagnétique et dans l'état paramagnétique de basse température, la substitution par du germanium entraîne une diminution notable du moment magnétique du nickel alors que dasn l'état paramagnétique de haute température, il n'y a pas d'évolution du moment. La loi de dilution ne peut être invoquée que dans ce dernier cas.

b. Le moment de 1,70 μ_B correspondrait, dans l'hypothèse du moment orbital bloqué, à l'état d'un atome ayant un électron non apparié, ce qui conférerait au nickel une contribution électronique d'un électron par atome, alors que dans les états ferromagnétique et paramagnétique de basse température cette contribution serait largement inférieure à l'unité.

Il nous semble donc qu'il faut, non pas admettre une perturbation du paramagnétisme du nickel et de ses alliages vers les températures élevées [(5), (6)], mais supposer l'existence de deux états paramagnétiques

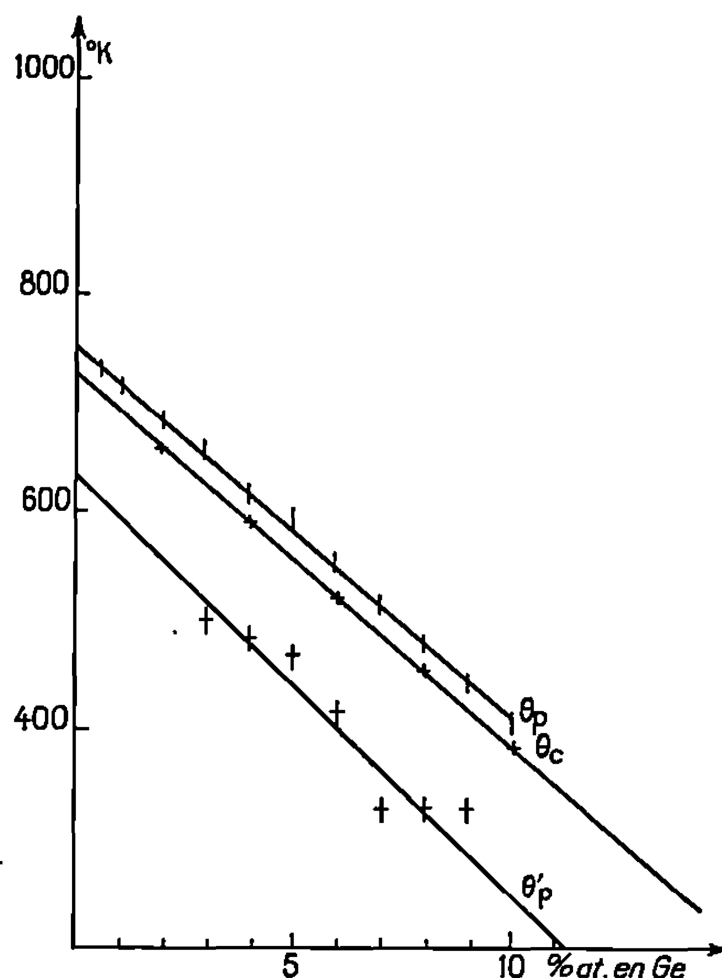


Fig. 2. — Points de Curie ferromagnétique et paramagnétique des alliages nickel-germanium en fonction de la teneur en germanium.

distincts, le passage de l'un à l'autre correspondant à un véritable changement d'état électronique du nickel. La vérification de cette hypothèse exige l'étude paramagnétique d'autres solutions solides et la mesure d'autres propriétés physiques. Une Note prochaine doit apporter les données nouvelles nécessaires.

(*) Séance du 1er avril 1968.

(1) P. Lecocq, *Thèse*, 1962; *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 85.
(2) M. Baudry, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Orsay, 28 juin 1967.
(3) P. Lecocq, *IIes Conférences internationales sur les dérivés solides des métaux de transition*, Enschede (Hollande), 13 juin 1967.
(4) Sucksmith-Pierce, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1938, p. 167-189.
(5) Manders, *Ann. Phys.*, 11, 1936, p. 167-231.
(6) Cherchernikov et Volkov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 21, 1957, p. 1111-1115.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté d'Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Les isomères de la cyclopentathioïmine* $S_5N_3H_3$ *et de la cyclohexathioïmine* $S_6N_2H_2$. Note (*) de MM. HENRI GARCIA-FERNANDEZ et HENRY HEAL, présentée par M. Georges Champetier.

Le composé $S_5N_3H_3$.1, 3, 6 récemment isolé, complète la série des thioïmines minérales cycliques théoriquement possibles, dérivées du cycle S_8. La radiocristallographie de ces composés montre des cycles ondulés à 8 maillons, dans des mailles cristallines contenant 4 molécules, excepté pour le terme $S_6N_2H_2$.1, 3, qui en possède 8, ce qui le rapproche de la maille du soufre *o*-rhombique à 16 molécules S_8 [11]. On peut maintenant préparer ces composés directement par action de l'hydrazine N_2H_4 sur le sulfure d'azote, S_4N_4 ou le sel de Demarcay, S_4N_3Cl.

On connaît depuis quelque temps les quatre thioïmines à molécule symétrique S_7NH.1, $S_6N_2H_2$.1, 5 $S_5N_3H_3$.1, 3, 5 et $S_4N_4H_4$.1, 3, 5, 7 que la théorie permet de prévoir et leurs structures ont été résolues par radiocristallographie [[1], [2], [3]]. Deux isomères asymétriques $S_6N_2H_2$.1, 3 et $S_6N_2H_2$.1, 4 ont été isolés par chromatographie sur gel de silice [[4], [5]] ou préparés par synthèse [6], ainsi que l'isomère $S_5N_3H_3$.1, 3, 6 [7].

Les caractéristiques physiques et cristallographiques [8] les plus importantes de ces composés figurent dans le tableau, à la suite du soufre *o*-rhombique S_8 qui est théoriquement considéré à l'origine de ces composés.

La radiocristallographie révèle des molécules cycliques ondulées à 8 maillons alternatifs, S et NH. Leurs mailles cristallines contiennent, en général, 4 molécules, mais un examen attentif des clichés de C. T. très posés de Weissenberg révèle pour $S_6N_2H_2$.1, 3 une maille à 8 molécules, ce qui a permis de corriger les résultats de nos premières mesures [6]. Les paramètres de maille sont :

$$a = 8,11 \pm 0,02\ \text{Å}, \quad b = 12,91 \pm 0,05\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 14,24 \pm 0,02\ \text{Å},$$

le volume de la maille est donc $V_0 = 1490,9\ \text{Å}^3$; la densité observée par la méthode de flottaison : $d_0 = 1,974$; la masse moléculaire observée est donc :

$$M_0 = \frac{1,974 \times V_0 \times 6,02.10^{23}}{8} = 222,71$$

en excellent accord avec la masse calculée $M_c = 222,41$.

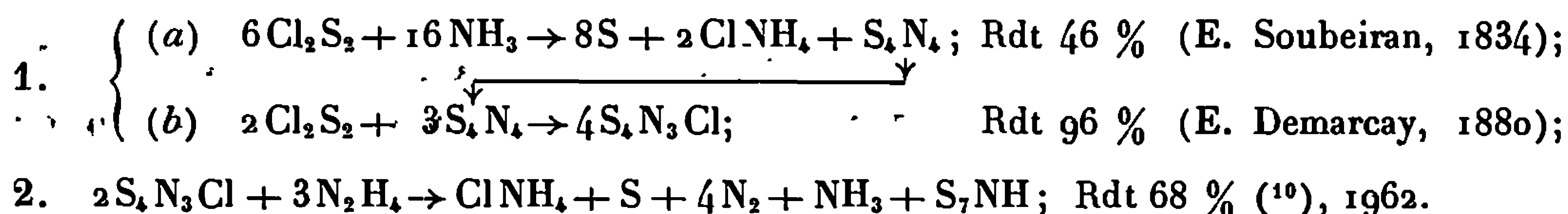
Le $S_6N_2H_2$.1, 3 se place donc à proximité du soufre *o*-rhombique qui a 16 molécules par maille et représente le trait d'union entre celui-ci et les autres membres de la famille à 4 molécules par maille. Ceci donne à la série un caractère d'homogénéité. Il reste néanmoins à expliquer pourquoi

le S_7NH chimiquement plus proche du S_8 a une maille ne contenant que 4 molécules.

L'obtention de ces composés a été, jusqu'à présent, péniblement réalisée comme sous-produits de la préparation du sulfure d'azote. On a bien indiqué une méthode directe de préparation, mais celle-ci ne donnait qu'un faible rendement [9]. Bien supérieure est la méthode de transfor-

FORMULE	S_8	$S_6N_2H_2$ 1,3	$S_6N_2H_2$ 1,4	$S_6N_2H_2$ 1,5	$S_5N_3H_3$ 1,3,5	$S_5N_3H_3$ 1,3,6
STRUCTURE	S; S S; S S; S S; S	NH; S S; S NH; S S; S	NH; S S; S S; S NH; S	NH; S S; S S; S S; NH	NH; S S; S NH; S S; NH	NH; S S; S NH; HN S; S
NOMENCLATURE	Soufre o-rhomb.	cyclohexothio 1,3 imine	cyclohexothio 1,4 imine	cyclohexothio 1,5 imine	cyclopentathio 1,3,5 imine	cyclopentathio 1,3,6 imine
GROUPE DE SYMÉTRIE	D_{2h}^{24} Fddd	D_{2h}^{15} Pbca	Pn	D_{2h}^{16} Pnma	D_{2h}^{16} Pnma	
PARAMÈTRES CRISTALLINS Å	a = 12,845 b = 24,369 c = 10,437	a = 12,91 ± 0,02 b = 14,24 ± 0,05 c = 8,11 ± 0,02	a = 8,31 b = 12,46 c = 8,02	a = 7,864 b = 12,830 c = 7,386	a = 7,86 ± 0,02 b = 12,50 ± 0,05 c = 7,05 ± 0,02	
VOLUME DE LA MAILLE Å³	3266	1491	830	745	692,7	
Z	16	8	4	4	4	
F °C.	112	123,5	132	154	123,5	131
Densité g/ml { calculée / trouvée	2,085 2,069	1,982 1,974	2,004 1,983	2,021 2,000	1,950 1,921	
M. { calculée / trouvée	256,5 252	222,41 222,71	222,41 223,6	222,41 224,0	205,3 200,3	205,3 210,0
PARAMÈTRES MOLÉCULAIRES	S–S = 2,04 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 108,5°		S–S = 2,02 Å S–N = 1,73 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 107° $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 118° $\widehat{S\text{-}S\text{-}N}$ = 110°	S–S = 2,03 Å S–N = 1,68 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 107,6° $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 120,2° $\widehat{S\text{-}S\text{-}N}$ = 107°	S–S = 2,04 Å S–N = 1,67 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 108° $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 121,5°	
SPECTRE IR cm⁻¹ { Région NH / Région SN		3338 778 837	3333 780 819	3344 815	3342 823 839	3322 817 836
SOLUBILITÉ DANS S_2C	1,15 mol.	0,038 mol.	0,15 mol	0,023 mol	0,010 mol	0,049 mol

mation du S_4N_4 ou de S_4N_3Cl par l'hydrazine N_2H_4. Cette synthèse comprend deux étapes :



1. (a) $6\,Cl_2S_2 + 16\,NH_3 \rightarrow 8\,S + 2\,ClNH_4 + S_4N_4$; Rdt 46 % (E. Soubeiran, 1834);
   (b) $2\,Cl_2S_2 + 3\,S_4N_4 \rightarrow 4\,S_4N_3Cl$; Rdt 96 % (E. Demarcay, 1880);

2. $2\,S_4N_3Cl + 3\,N_2H_4 \rightarrow ClNH_4 + S + 4\,N_2 + NH_3 + S_7NH$; Rdt 68 % [10], 1962.

Le S_7NH obtenu est accompagné de quantités importantes de $S_5N_3H_3$. 1, 3, 5 et de $S_6N_2H_2$. 1, 3 que l'on peut séparer facilement.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) J. Weiss, *Z. Anorg. allgem. ehem.*, 305, 1960, p. 190.

(2) H. Garcia-Fernandez, *Comptes rendus*, 260, 1966, p. 1866.

(3) R. L. SASS et J. DONOHUE, *Acta Crystall.*, 1958, p. 497.
(4) H. HEAL, *Nature*, 199, 1963, p. 371.
(5) H. TAVS, H. J. SCHULTZE-STEINEN et J. E. COLCHESTER, *J. Chem. Soc.*, 1, 1963, p. 2555.
(6) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 745.
(7) H. HEAL et J. KANE, *Nature*, 203, 1964, p. 971.
(8) J. C. VAN DEN GRAMPEL et A. VOS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 599.
(9) V. BRUSTIER et H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1955, p. 2134.
(10) H. GARCIA-FERNANDEZ, Brevets C. N. R. S. France 1.337.882, 1962 et 1.434.192, 1965; U. S. A., Grande-Bretagne, Allemange.
(11) S. C. ABRAHAMS, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 665.

(*Laboratoire de Cristallographie du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Meudon-Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Department of Chemistry, The Queen's University of Belfast,
Northern Ireland, Grande-Bretagne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles phases riches en bore dans le système bore-thorium.* Note (*) de MM. JEAN ETOURNEAU et ROGER NASLAIN, présentée par M. Henri Moureu.

L'action du thorium sur le bore entre 800 et 2 200°C pour des rapports atomiques B/Th $\geqq 4$ a permis d'obtenir outre ThB_4 et ThB_6 deux nouvelles phases γ et δ. La phase γ, qui correspond sensiblement à la formule ThB_{18}, se forme par action du bore sur ThB_6 entre 1300 et 1600°C. La phase δ obtenue à 1900°C pour des rapports B/Th très élevés, de symétrie cubique ($a = 23,46 \pm 0,01$ Å) et de groupe spatial F $m3c$ (O_h^6), semble posséder la structure de YB_{66}. Les domaines d'existence thermique de ces diverses phases sont précisés.

Le système bore-thorium a fait l'objet de nombreuses études, mais aucune phase nouvelle n'a été signalée depuis les travaux de M. Binet du Jassoneix, qui obtint ThB_4 et ThB_6 en 1909 par réduction de la thorine par le bore au four électrique, et ceux plus récents de P. Blum et F. Bertaut, qui en précisèrent les structures cristallines [(1), (2)]. Divers éléments, dont le comportement rappelle celui du thorium dans ce type de composé, donnent naissance cependant à des phases riches en bore telles que MB_{12}(M = Y, Ln, Zr, U, Pu), MB_{70}(M = Y, Tb, Ho, Yb) ou MB_{100}(M = Y, Yb, Gd, Pu), ces dernières correspondant probablement toutes à une même formule structurale que S. M. Richards et J. S. Kasper ont fixée à YB_{66} à la suite d'une étude sur monocristal dans le cas de l'yttrium [(3) à (7)]. Il pouvait donc paraître surprenant que les recherches effectuées jusqu'ici sur le système bore-thorium n'aient pas conduit à des phases voisines.

Dans le cadre d'une étude systématique des borures binaires ou ternaires riches en bore, nous avons étudié le système bore-thorium pour des rapports atomiques B/Th $\geqq 4$ dans un large domaine de température : 800-2 200°C. Toutes les réactions ont été effectuées par synthèse directe à partir de thorium et de bore α ou β finement divisés et de pureté élevée (Th : 99,9 %, B_α : 99,5 %, B_β : 99,9 %). Le bore α a été obtenu par réduction du tribromure de bore par l'hydrogène à 800°C, le bore β par traitement thermique du bore α à 1500°C sous vide poussé (8). Les mélanges intimes bore-thorium ont été chauffés — après pastillage — par induction H. F., dans une enceinte maintenue sous vide de 10^{-6} torr. Après mise en solution nitrique, le thorium est dosé par complexométrie et le bore titré potentiométriquement après précipitation de la thorine en milieu faiblement acide.

Pour tout rapport B/Th > 4 l'action du thorium sur le bore débute toujours dès 850°C par la formation de ThB_4, l'excès de bore réagissant ensuite à partir de 1000°C pour donner l'hexaborure ThB_6, contrairement aux indications de K. J. Matterson et H. Jones qui signalent que ThB_6 se forme directement à partir des corps simples dès 800°C (9).

TABLEAU I.

Phase γ, Cu K_α.		Phase δ, Cu K_α.			
$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$h\ k\ l$	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).
35	5,42	2 0 0	30	11,82	11,73
42	5,10	2 2 0	2	8,22	8,29
21	4,785	2 2 2	90	6,79	6,77
100	3,810	4 0 0	83	5,870	5,864
61	3,731	4 2 0	13	5,259	5,245
4	3,209	4 2 2	68	4,799	4,788
6	2,896	4 4 0	7	4,131	4,147
14	2,818	5 3 1	65	3,923	3,965
28	2,719	6 2 0	23	3,702	3,709
68	2,640	6 2 2	28	3,543	3,536
6	2,576	6 4 0	57	3,253	3,253
30	2,484	8 0 0	5	2,901	2,932
10	2,420	6 4 4, 8 2 0	18	2,843	2,845
14	2,329	6 6 0, 8 2 2	100	2,769	2,764
6	2,227	7 5 1	12	2,701	2,709
21	2,180	7 5 3	38	2 567	2,575
9	2,142	6 6 4	45	2,505	2,501
13	2,065	9 3 1	7	2,465	2,459
18	2,045	8 4 4	21	2,398	2,394
4	2,022	8 6 0, 10 0 0	48	2,350	2,346
7	1,966	8 6 2, 10 2 0	51	2,305	2,300
5	1,934	9 5 1	14	2,262	2,268
7	1,922	8 6 4, 10 4 0	30	2,183	2,178
6	1,909	8 8 2, 10 4 4	68	2,049	2,042
2	1,879	8 6 6, 10 6 0	47	2,016	2,011
16	1,849	10 6 2	2	1,988	1,982
17	1,843	8 8 4, 12 0 0	38	1,959	1,955
7	1,804	10 6 4, 12 2 2	51	1,909	1,903
<2	1,772	12 4 0	8	1,858	1,854
5	1,724	10 8 0, 8 8 6, 12 4 2	18	1,836	1,832
8	1,706	10 8 2	6	1,814	1,810
4	1,688	11 7 3, 13 3 1	13	1,753	1,753
7	1,666	10 10 0, 10 8 6, 14 2 0	4	1,661	1 658
7	1,643	11 9 1, 13 5 3	13	1,645	1,646
8	1,612	12 8 2, 14 4 0	12	1,616	1,611
7	1,566	12 6 6, 10 10 4, 14 4 2	25	1,601	1,596

La formation de Th_6B à partir du mélange stœchiométrique $ThB_4 + 2B$ est quantitative au bout de 2 h de traitement thermique à 1300 ou à 1450°C selon que le bore mis en jeu est de type α ou β; cette différence sensible confirme le caractère métastable précédemment mis en évidence pour la variété α. Le paramètre de la maille cubique de ThB_6 est $a = 4{,}115_5 \pm 0{,}0005$ Å, la densité mesurée par la méthode de poussée hydrostatique ($d_{obs} = 6{,}99$) est très voisine de la valeur calculée ($d_{théor} = 7{,}10$). Comme LaB_6, ThB_6 présente à la température ambiante un caractère diamagnétique [10]. A partir de 1650°C, ThB_6 se décompose superficiellement en donnant ThB_4, cette décomposition partielle étant favorisée par

la volatilité sensible du bore à cette température et par la grande stabilité thermique du tébraborure. Cette propriété oppose le système bore-thorium aux systèmes bore-lanthanides dans lesquels les haxaborures sont plus stables au contraire que les tétraborures.

Pour des rapports atomiques $B/Th > 6$ l'action du thorium sur le bore débute suivant un processus analogue au précédent par la formation de ThB_4, puis de ThB_6. Au-delà de 1300°C le bore en excès réagit sur ThB_6 pour donner une phase nouvelle γ, dont le tableau I donne le spectre Debye-Scherrer. Une étude radiocristallographique effectuée en fonction du rapport B/Th permet d'attribuer à la phase γ une formule très voisine de ThB_{18}. Ce nouveau borure de thorium se présente sous l'aspect d'une poudre brune de densité $d_{obs} = 4{,}42$. De stabilité thermique limitée, elle se décompose dès 1600°C pour redonner ThB_6 qui coexiste alors avec une phase nouvelle δ. Un recuit prolongé de ce mélange à 1500°C redonne la phase γ : la transformation $\gamma \rightleftharpoons ThB_6 + \delta$ est donc réversible.

La phase δ est caractérisée par le spectre Debye-Scherrer donné au tableau I. Elle est obtenue pure à 1900°C pour un rapport B/Th sensiblement égal à 70. Une étude radiocristallographique effectuée après trempes successives à des températures allant de 850 à 1900°C, montre que la formation de la phase δ est le résultat d'un grand nombre de réactions intermédiaires faisant intervenir tour à tour les phases ThB_4, ThB_6 et γ, puis à nouveau ThB_6.

S. M. Richards et J. S. Kasper ont déterminé récemment la structure de la phase la plus pauvre en métal du système bore-yttrium et lui ont attribué la symétrie cubique avec le paramètre $a = 23{,}440 \pm 0{,}006$ Å et le groupe d'espace $Fm3c$ (O_h^6), ils en proposent la formule YB_{66} [7]. L'analogie des spectres Debye-Scherrer permet d'indexer celui de la phase δ dans le système cubique avec le paramètre $a = 23{,}46 \pm 0{,}01$ Å et le même groupe d'espace $Fm3c$ (O_h^6). La densité mesurée pour un rapport $B/Th = 66$ ($d_{obs} = 2{,}98$) est voisine de celle que donne le calcul ($d_{théor} = 2{,}92$) pour 24 motifs ThB_{66}. Les deux phases semblent donc posséder le même type structural; celui-ci est caractérisé par un squelette tridimensionnel complexe constitué d'icosaèdres B_{12} constituant des tunnels dans lesquels d'autres atomes de bore et les atomes métalliques en nombre variable occupent des sites déterminés. Une étude sur monocristal permettra de confirmer cette hypothèse [11].

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) M. Binet du Jassoneix, *Thèse Sciences*, Paris, 1909.

(2) P. Blum et F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 81.

(3) A. U. Seybolt, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 52, 1960, p. 971.

(4) C. E. Lundin, *Rare Earth Metal Phase Diagrams*, 1959. Chapter in *The Rare Earths*, F. H. Spedding and A. H. Daane, éd., John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1961.

(5) P. K. Smith et P. W. Gilles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1465.

(6) H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1237.

([7]) S. M. Richards et J. S. Kasper, Report G. E. n° 67-C-455 et Communication personnelle.

([8]) P. Hagenmuller et R. Naslain, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 2, 1965, p. 225.

([9]) K. J. Matterson et H. Jones, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60, 1961, p. 475.

([10]) L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Brevet C. N. R. S. n° 72 118, 1966.

([11]) Ce travail a été effectué avec l'aide matérielle de la D. G. R. S. T. (Comité de Métallurgie).

*(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et la nature des oxynitrures d'uranium.*

Note (*) de MM. **Pierre-L. Blum**, **Jean Laugier**, **Jean-Marie Martin** et **Jean-Pierre Morlevat**, transmise par M. Louis Néel.

A partir de mélanges en proportions convenables de dioxyde et de mononitrure d'uranium portés thermiquement à l'équilibre sous une pression d'azote de 1 atm, on met en évidence l'existence de types nouveaux d'oxynitrures d'uranium répondant aux compositions respectives $UO_{2x}N_{1,5(1-x)}$ ($0,5 < x < 1$, type UO_2) et UNO_x ($0 < x < 0,15$, type UN), dont la nature a pu être précisée.

Jusqu'à présent les recherches relatives aux oxynitrures d'uranium ont essentiellement porté sur l'oxynitrure $UN_{1-x}O_x$ correspondant à la substitution de l'azote par l'oxygène dans le réseau cristallin du mononitrure UN. La limite de cette substitution s'est avérée très faible [(1), (2)].

Nous nous sommes attachés pour notre part à l'étude des compositions limites obtenues par mise en équilibre des constituants UO_2 et UN ou U_2N_3 sous une pression d'azote de 1 atm.

L'existence d'un eutectique entre le dioxyde et le mononitrure d'uranium (3) permet d'élaborer des mélanges finement divisés de dioxyde et de mononitrure par fusion à l'arc de mélanges d'uranium et de dioxyde en présence de quantités d'azote convenables.

Ces mélanges sont ensuite portés et maintenus sous balayage très lent d'azote à pression normale à une température de 1400°C grâce à un suscepteur en tungstène chauffé par un four à induction haute fréquence. Au bout du laps de temps nécessaire à la mise en équilibre des échantillons, un refroidissement rapide est obtenu par coupure du chauffage.

On obtient des résultats identiques en traitant de la même façon des couples de diffusion UO_2-UN.

Les échantillons sont ensuite observés au microscope optique.

Les faciès observés varient en fonction des proportions initiales des constituants UO_2 et UN.

Pour des compositions initiales comprises entre celle du dioxyde pur et celle du mélange équimolaire UO_2-UN l'échantillon s'avère constitué d'un mélange intime des phases UO_2 et U_2N_3 qui présente l'aspect caractéristique d'une coprécipitation à partir d'une phase unique lorsque l'échantillon possède initialement la composition équimolaire UO_2-UN.

On doit donc admettre qu'à 1400°C le dioxyde d'uranium UO_2 forme avec le sesquinitrure U_2N_3 une solution solide. Le dioxyde d'uranium ne

présentant pas de transformation allotropique, le domaine d'existence de cette solution solide de haute température basée sur le dioxyde s'étend jusqu'à la température ordinaire. En conséquence, la décomposition de cette solution solide par coprécipitation de UO_2 et U_2N_3 correspond à une réaction monotectoïde. La température de cette réaction, déterminée d'après des expériences de diffraction des rayons X à haute température, est de 1030 ± 15°C. La solution solide de composition monotectoïde est sensiblement équimolaire en UO_2 et $UN_{1,5}$ (soit 2/3 UO_2, 1/3 U_2N_3).

Les compositions des solutions solides limites correspondant aux deux extrémités du palier monotectoïde s'écartent assez peu de celles des composés purs, les solubilités réciproques de UO_2 et $UN_{1,5}$ semblant dans ce cas inférieures à 15 % en moles.

Des traitements thermiques effectués à des températures allant jusqu'à 2 300°C montrent de plus que la composition de la solution solide limite de haute température reste sensiblement constante de la température monotectoïde jusqu'à 2 000°C pour ensuite s'appauvrir progressivement en azote.

En effet, pour des teneurs molaires initiales en mononitrure supérieures à la teneur correspondant à la composition monotectoïde, l'observation micrographique permet de distinguer des plages claires de mononitrure au sein du mélange monotectoïde des constituants UO_2 et U_2N_3.

A la température de 1400°C, on s'aperçoit de plus, en utilisant un très fort grossissement ($\times 2500$), que ces plages de mononitrure sont elles-mêmes parsemées d'un mélange des phases UO_2 et U_2N_3 précipitées sous une forme extrêmement divisée correspondant au rejet des constituants UO_2 et U_2N_3 à partir d'une solution solide de haute température basée sur le mononitrure UN.

L'analyse du mélange de décomposition de cette solution solide, effectuée à la microsonde électronique de Castaing, donne les résultats suivants :

— Azote : 5,5 % en masse;
— Oxygène : 0,9 % en masse.

Ces valeurs conduisent à la formule $UNO_{0,15}$ qui amène à considérer que cette solution solide correspond à l'insertion d'atomes d'oxygène dans les sites tétraédriques du mononitrure.

En résumé, à 1400°C, sous une pression d'azote de 1 atm, le dioxyde d'uranium UO_2 forme avec le sesquinitrure U_2N_3 une solution solide lacunaire de formule $UO_{2x}N_{1,5(1-x)}$, x variant de 1 à 0,5. La solution solide limite est en équilibre avec une autre solution solide de formule $UNO_{0,15}$ formée par insertion d'oxygène dans le réseau de mononitrure UN.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) H. J. KELLY, J. L. HENRY, D. L. PAULSON et R. BLICKENSDERFER, U. S. B. M.-R. C. 1135, 1964.

(2) F. ANSELIN, G. DEAN, R. LORENZELLI et R. PASCARD, *Symposium on Carbides in nuclear energy*, Harwell, 1963.

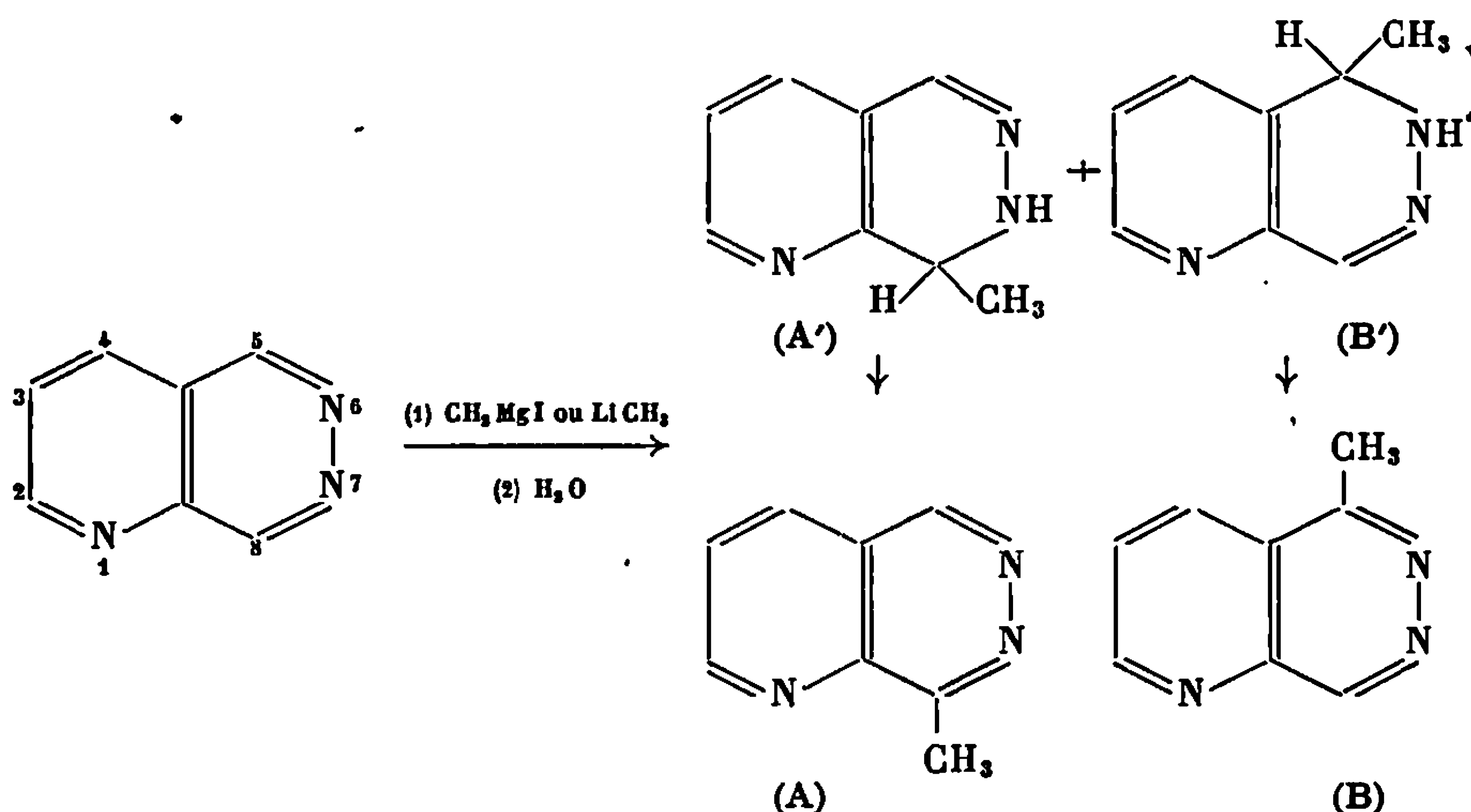
(3) P. L. BLUM et PH. GUINET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1053.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie,*
B. P. nº 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques propriétés de la pyrido-*[2.3-*d*] *pyridazine*. Note (*) de MM. **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'iodure de méthyl-magnésium et du méthyl-lithium sur la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine est, dans un premier temps, une addition qui se fait préférentiellement en 7.8 et 5.6. D'autre part l'oxydation par l'acide monoperphtalique conduit à un mélange de N oxydes dans lesquels les atomes oxydés sont les azotes 6 et 7.

L'iodure de méthyl-magnésium réagit rapidement, à température ordinaire avec la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine ([1]). Après hydrolyse, à condition d'opérer constamment en atmosphère inerte, on isole deux produits A' et B' (80 % de A' et 20 % de B') qui se transforment respectivement en A et B.



La structure de ces produits a été déterminée par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire.

Dans les spectres des produits A et B on retrouve les signaux des protons pyridiniques H_2, H_3 et H_4; A et B sont donc les méthyl-5 et méthyl-8 pyrido-[2.3-*d*] pyridazines. De plus, on observe un couplage à longue distance $J_{4,8}$ dans le spectre de B; ce produit est donc la méthyl-5 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine. Cristaux blancs. F 170°C.

Analyse : $C_8H_7N_3$, calculé %, C 66,20; H 4,83; N 28,94; trouvé %, C 66,0; H 5,0; N 28,9.

Spectre ($CDCl_3$); $9,23.10^{-6}$, H_2; $7,82.10^{-6}$, H_3; $8,43.10^{-6}$, H_4; $9,63.10^{-6}$ H_8; $3,03.10^{-6}$, $(CH_3)_5$. $J_{4,8} \simeq 1$ Hz.

A est la méthyl-8 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine; cristaux blancs. F 115°C.

Analyse : $C_8H_7N_3$, calculé %, C 66,20; H 4,83; N 28,94; trouvé %, C 65,9; H 4,5; N 28,6.

Spectre ($CDCl_3$) : 9,3.10^{-6}, H_2; 7,82.10^{-6}, H_3; 8,3.10^{-6}, H_4; 9,48.10^{-6}, H_5; 3,15.10^{-6}, $(CH_3)_8$.

Les caractéristiques de ce composé correspondent à celles de la méthyl-8 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine préparée autrement et décrite par W. Armerego ([2]).

Les produits A′ et B′ qui résultent de l'hydrolyse des produits d'addition de l'iodure de méthyl-magnésium sur la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine sont des méthyl-dihydropyrido-[2.3-*d*] pyridazines. Ceci est confirmé par l'étude de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire. On observe en effet dans le spectre du produit A par exemple, un proton mobile dû à la liaison N—H et un proton H_8 couplé avec les trois protons du méthyle en 8.

A′ qui se déshydrogène en A est donc la méthyl-8 dihydro-7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine.

Spectre ($CDCl_3$) : 8,43.10^{-6}, H_2; 7,3.10^{-6} (massif), H_3, H_4; 4,57.10^{-6}, H_5; $J_5(CH_3)_5 = 6{,}5$ Hz; 6.10^{-6} (massif), H_6 (proton mobile); 7,6.10^{-6}, H_8.

Spectre infrarouge (film) : $\nu_{N-H} = 3\,300\ cm^{-1}$.

B′ qui se déshydrogène en B est la méthyl-5 dihydro-5.6 pyrido-[2.3*d*]-pyridazine.

Spectre ($CDCl_3$) : 8,38.10^{-6}, H_2; 7,3.10^{-6} (massif), H_3, H_4, H_5; 6,05.10^{-8} (massif), H_7 (proton mobile); 4,5.10^{-6}, H_8, $J_8(CH_3)_8 = 6$ Hz; 1,47.10^{-6}, $(CH_3)_8$.

Spectre infrarouge (Film), $\nu_{N-H} = 3\,280\ cm^{-1}$.

En présence de soufre, la déshydrogénation de A′ et B′ est totale.

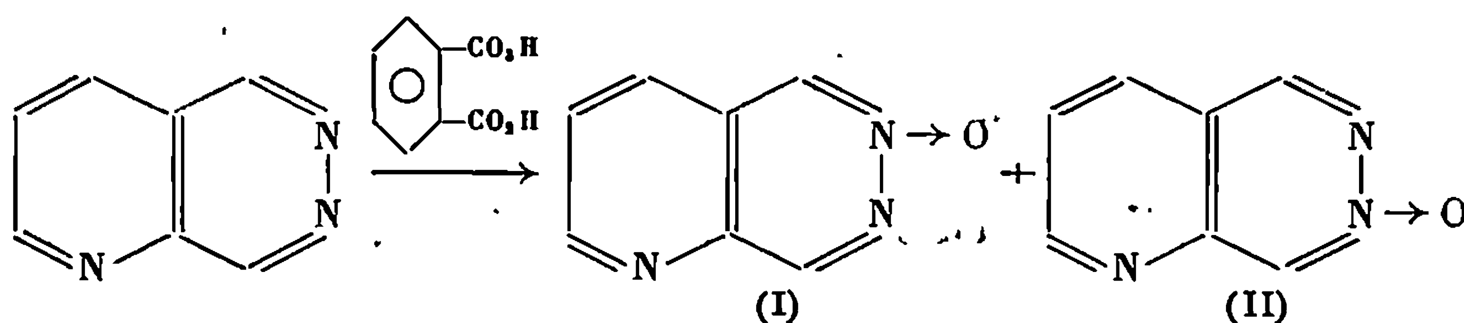
Le méthyl-lithium réagit instantanément à 0°C sur la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine. Après hydrolyse, et à condition d'opérer constamment en atmosphère inerte on obtient un mélange contenant 60 % de A′ et 40 % de B′.

On observe ensuite la déshydrogénation de A′ et B′ en A et B.

Nous pouvons donc conclure à la suite de ces expériences que les réactions des organométalliques, du type de ceux que nous avons utilisés, sont des réactions d'addition sur le cycle pyridazinique et qu'elles se font préférentiellement sur la liaison C=N 7,8 de ce cycle.

Ces résultats ne semblent pas concorder avec ce que l'on pourrait attendre du diagramme électronique, calculé par S. C. Wait et J. W. Wesley ([3]) selon la méthode de Hückel.

En faisant réagir l'acide monoperphtalique sur la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine, nous obtenons un mélange de deux pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N-oxydes (I) et (II), différentes de la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N_1-oxyde que nous avions préparée et décrite ([4]).



Les produits (I) et (II) formés en quantités égales au cours de cette réaction sont donc les N_6 et N_7 oxydes. Or, on observe, dans le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit (I) un déplacement diamagnétique important (1.10^{-8}) du signal du proton H_5 alors que les signaux des autres protons sont beaucoup moins déplacés.

On peut attribuer ce déplacement à l'influence électronique sur le cycle de l'oxygène fixé sur l'azote 6 voisin. (I) est la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N_6-oxyde. Cristaux blancs. F 210°C.

Analyse : $C_7H_5N_3O$, calculé %, C 57,14; H 3,40; N 28,57; trouvé %, C 57,2; H 3,8; N 28,8.

Spectre (DMSO) : $8,8.10^{-6}$, H_2; $7,6.10^{-6}$, H_3; $8,1.10^{-6}$, H_4; $8,7.10^{-6}$, H_5; $9,2.10^{-6}$, H_8.

De même dans le spectre de (II) on observe un déplacement relatif important du proton H_8 que l'on interprète également par la présence d'un oxygène sur le sommet 7; (II) est la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine N_7-oxyde. Cristaux blancs. F 199-200°C.

Analyse : $C_7H_5N_3O$, calculé % : C 57,14; H 3,40; N 28,57; trouvé %, C 56,7; H 3,5; N 28,2.

Spectre (DMSO) : $9,05.10^{-6}$, H_2; $7,6.10^{-6}$, H_3; $8,45.10^{-6}$, H_4; $9,35.10^{-6}$, H_5; $8,74.10^{-6}$, H_8.

Nous pouvons donc conclure à une plus grande réactivité du cycle pyridazinique vis-à-vis de la N-oxydation.

Ce travail fait partie d'une étude plus générale entreprise sur les polyazanaphtalènes et plus particulièrement sur les tri- et les tétrazanaphtalènes. Les données expérimentales seront publiées ailleurs.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) G. Queguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1335.
(2) W. L. Armerego, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 6073.
(3) S. C. Wait et J. W. Wesley, *J. Mol. Spectros.*, 19, 1966, p. 25.
(4) G. Queguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 824.

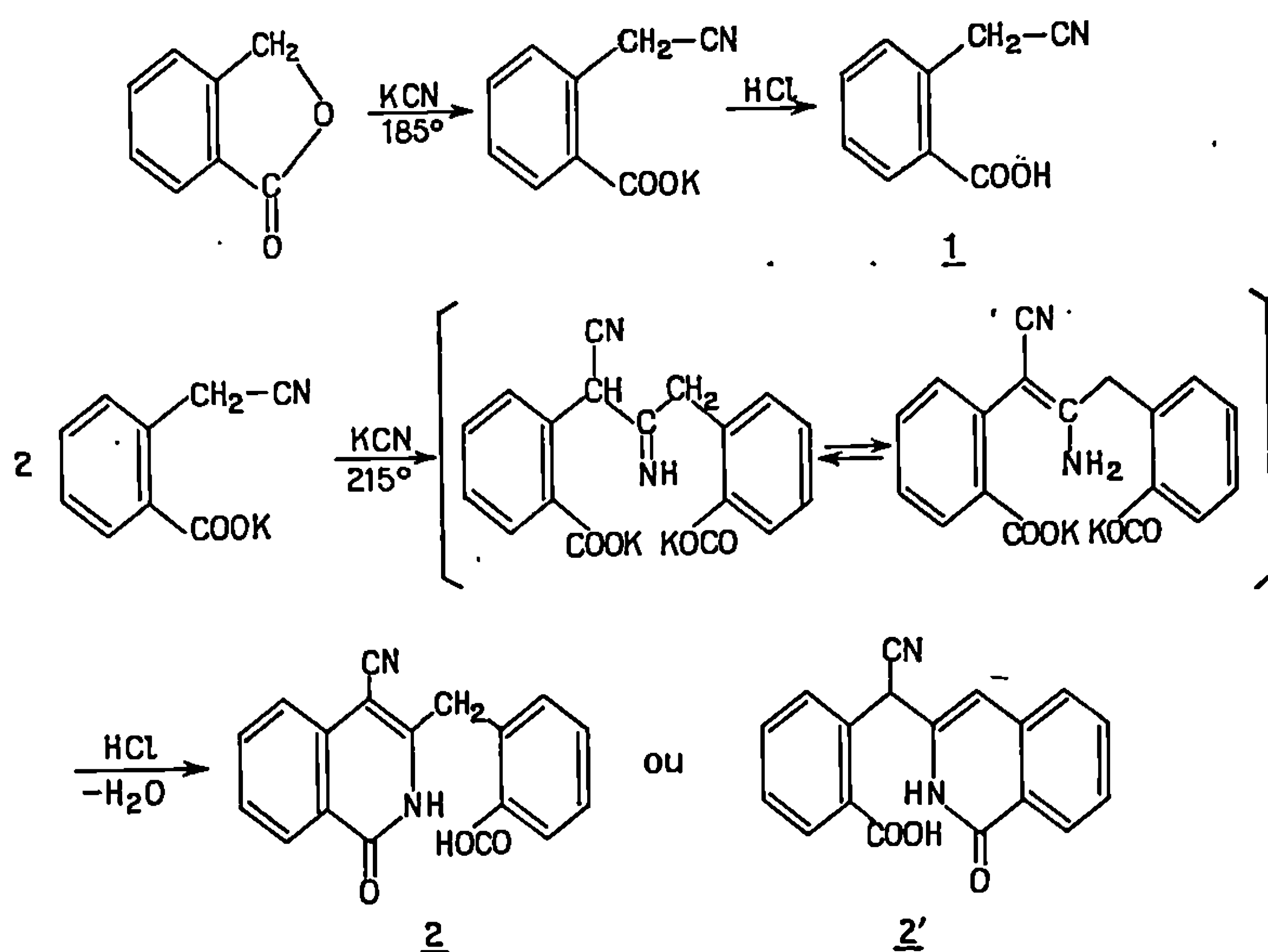
(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8, *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'hétérocycles par dimérisation ou cyclisation intramoléculaire de l'o-carboxyphénylacétonitrile.* Note (*) de

M. **Gérard Pangon**, Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Henri Normant.

Au cours de la préparation de l'*o*-carboxyphénylacétonitrile les auteurs ont pu isoler un dimère cyclisé de ce composé et en déterminer la structure. L'étude des conditions opératoires favorisant une formation prédominante du dimère cyclique a permis d'identifier un deuxième composé hétérocyclique provenant d'une cyclisation intramoléculaire du nitrile initial.

L'*o*-carboxyphénylacétonitrile 1 a été préparé en 1880 par Wislicenus [1] par ouverture du cycle lactonique du phtalide par le cyanure de potassium à 185°. Cette température doit être rigoureusement maintenue : au-dessous de 185°, la réaction est incomplète et au-dessus de 200°, il y a formation d'un deuxième composé dont l'existence avait déjà été signalée par Wislicenus. Néanmoins, aucune structure n'avait été proposée pour cet « acide complexe azoté ». Nous avons préparé ce composé 2 par un chauffage prolongé du phtalide à 215° avec du cyanure de potassium. Après recristallisation dans l'éthanol, F 240° (Maquenne), les valeurs trouvées pour l'analyse élémentaire et la masse moléculaire (acidimétrie) sont respectivement : calculé %, C 71,05; H 3,94; N 9,22; O 15,79; trouvé %, C 70,89; H 3,96; N 9,10; O 15,84 et P. M. = 310. Ces valeurs, compatibles avec la structure d'un dimère, sont voisines de celles obtenues par Wislicenus.



La cyclisation de l'*o*-carboxyphénylacétonitrile 1, en présence des dérivés chlorés du phosphore, en isoquinoléine ou isoquinolone chlorée a récemment été signalée par Simchen [2]. L'étude des spectres dans l'infrarouge, dans

l'ultraviolet et en R. M. N. du composé 2 nous a permis de lui attribuer la structure d'une isoquinolone formée par une cyclisation analogue, consécutive à la dimérisation du nitrile 1, en présence de l'ion cyanure nucléophile.

En accord avec le mécanisme envisagé, l'isoquinolone 2 s'obtient avec de meilleurs rendements (de l'ordre de 80 %) lorsque l'on fait réagir à 215° avec le cyanure de potassium, non plus le phtalide, mais le sel de potassium de l'*o*-carboxyphénylacétonitrile.

Le spectre infrarouge du composé 2 présente les bandes suivantes : en film dans le nujol une bande à 2 218 cm^{-1} (—C≡N) et en solution dans le tétrachlorure de carbone, deux bandes à 1704 et 1720 cm^{-1} (deux groupements C=O) et enfin une bande à 3 542 cm^{-1} (—OH). La présence du groupement —NH n'a pas pu être mise en évidence en raison des fortes liaisons hydrogène intramoléculaires. Au contraire, après estérification du carboxyle par l'alcool méthylique on constate l'apparition d'une bande très nette à 3 360 cm^{-1} due au groupement —NH.

La cyclisation avec déshydratation du dimère du composé 1 peut théoriquement conduire aux deux isomères 2 et 2'.

Composés.	Valeurs obtenues (spectrophotomètre « Cary »). λ_{max}^{EtOH} en mμ ; (ε_{max}).		
CN, CH_2, NH, HOCO, O	252 (10 000)	290 (8 960)	319 (3 725)
CN, N—CH_3, O	252 (9 650)	295 (13 000)	318 (3 580)
Cl, NH, O	245 (8 896)	282 (9 000)	308 (3 486)

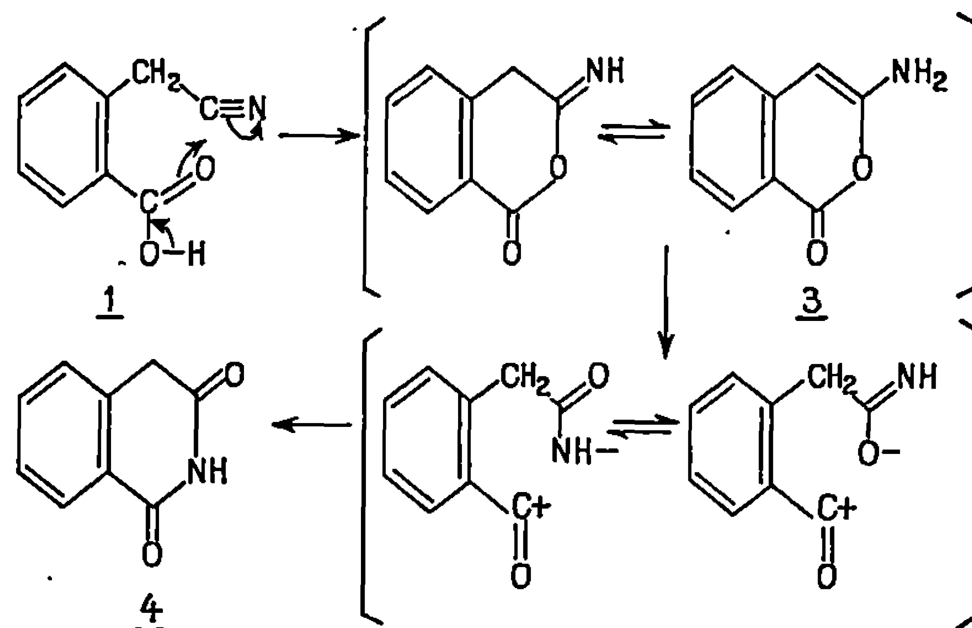
Le spectre de résonance magnétique nucléaire (dans le DMSO) donne les valeurs suivantes exprimées en parties par million pour les déplacements chimiques : 4,60 (—CH_2), 5,36 (—OH), 7,83 (centre aromatique) et 12,25 (—NH). L'absence de protons vinyliques élimine la possibilité d'une cyclisation en 2'. Les résultats obtenus confirment par ailleurs la structure 2.

Les spectres des isoquinolones dans l'ultraviolet présentant des maximums caractéristiques, nous avons comparé les valeurs obtenues pour le composé 2 à celles qui ont été trouvées, dans des conditions identiques, pour des isoquinolones substituées en position 3 et 4 ([3]).

L'analogie des valeurs expérimentales comparées confirme la structure attribuée au composé 2.

Lorsqu'en vue d'obtenir ce dernier, on chauffe à 215° le cyanure de potassium avec l'*o*-carboxyphénylacétonitrile et non avec son sel de potassium, au lieu de la dimérisation attendue, suivie de cyclisation, la réaction conduit à un autre composé 3 provenant d'une cyclisation intramoléculaire du nitrile.

La réaction réversible de cyclisation de l'*o*-carboxyphénylacétonitrile en une isocoumarone est connue. Par ailleurs, des composés analogues à 1 ont été cyclisés en amino-3 isocoumarones stables lorsque la fonction amine est stabilisée par une substitution ou participe à la formation d'un nouvel hétérocycle ([4]). Dans le cas présent, ce blocage n'ayant pas lieu, l'isocoumarone formée 3 se stabilise par une transposition en homophtalimide 4, analogue à celle qui a été observée par Ullyott ([5]).



(*) Séance du 1er avril 1968.

([1]) W. Wislicenus, *Ann.*, 233, 1880, p. 102.
([2]) G. Simchen, *Angew. Chem.*, 13, 1966, p. 674.
([3]) G. Thuillier, B. Marcot, J. Cruanes et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4770.
([4]) A. S. Bailey et D. L. Swallow, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2477.
([5]) G. Ullyott, U. S. P. n° 2.538.341.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge d'interactions entre acides de Lewis et dérivés carbonylés.* Note (*) de MM. **Constantin Georgoulis**, **Bernard Gross**, **Jean-Claude Ziegler** et **Charles Prévost**, transmise par M. Henri Normant.

Mesure et discussion des abaissements de fréquence de la vibration de valence ν (C=O) d'une série de dérivés carbonylés mis en présence d'acides de Lewis ($MgBr_2$, $ZnBr_2$ et $AlCl_3$) au sein ou non d'oxyde d'éthyle.

Le cas particulier des interactions entre la tétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3 et respectivement, $MgBr_2$, CH_3—Mg—CH_3 et le réactif de Grignard du bromure de méthyle, est discuté.

Le rôle que joue le bromure de magnésium est au centre des problèmes posés par la structure et la réactivité des composés de Grignard. Depuis Grignard, Jolibois et Schlenk, on se demande, en effet, s'ils sont mieux représentés par R—Mg—Br ou par $(R)_2Mg.MgBr_2$. Swain et Boyles [1] ont montré les premiers que cet halogénure pouvait intervenir dans les réactions sur les dérivés carbonylés par une complexation de l'atome de magnésium sur l'atome d'oxygène.

Il a, de plus, été établi que le bromure de magnésium formait des complexes avec l'oxyde d'éthyle, solvant le plus utilisé pour les réactifs et réactions de Grignard [[2], [3]].

Comme première étape de l'étude du système complexe réactif de Grignard-dérivé carbonylé, nous avons estimé qu'il serait utile d'étudier le système halogénure de magnésium-dérivé carbonylé-oxyde d'éthyle par l'intermédiaire de l'abaissement de la fréquence de vibration de valence ν(C=O) du dérivé carbonylé. Les interactions des deux premiers termes de ce système avaient déjà été abordées par ce moyen [[4], [5]]. Espérant aussi saisir des différences significatives entre les comportements des organozinciques et organoaluminiques, nous avons également utilisé les halogénures de zinc et d'aluminium qui avaient fait déjà, l'objet d'études de ce type [[6], [7]]. Le tableau I rassemble les abaissements de fréquence observés.

Sur le plan expérimental, nous avons constaté que le bromure de magnésium, à la concentration globale utilisée (environ 0,57 mole/ l) se sépare en deux phases. L'adjonction d'une quantité stœchiométrique d'une cétone provoque un trouble qui disparaît. La spectrographie infrarouge indique qu'il n'y a pas de complexe dans la phase légère, mais une petite quantité de cétone libre (10 % environ). La phase dense contient le complexe et peu de cétone libre.

La solution de bromure de zinc reste homogène et il s'y établit au moins un équilibre : $ZnBr_2 + \rangle C=O \overset{k}{\rightleftharpoons}$ complexe. La précision de la méthode utilisée ne permet d'atteindre qu'un ordre de grandeur de *k*.

TABLEAU I.

R—CO—R'. R et R'=	ν(C=O) (cm⁻¹). Solution dans l'oxyde d'éthyle.	Δν (C=O) (cm⁻¹).		
		$MgBr_2$.	$ZnBr_2$.	$AlCl_3$.
Méthyle, méthyle	1718	27	40	–
Méthyle, éthyle	1718	26	45	65
Éthyle, éthyle	1718	32	50	77
Méthyle, *i*-propyle	1714	26	45	69
Éthyle, *i*-propyle	1713	32	48	77
Méthyle, *t*-butyle	1709	26	51	75
i-propyle, *i*-propyle	1718	38	50	77
Éthyle, *t*-butyle	1707	32	50	74
i-propyle, *t*-butyle	1706	33	39	70
t-butyle, *t*-butyle	1686	33	39	81
Cyclopropyle, cyclopropyle	1687	43	72	125
Méthyle-phényle	1675	17	36	116
Phényle-phényle	1658	18	–	122
Méthyle, vinyle	1700	48	63	77

Quant au chlorure d'aluminium, les chiffres donnés sont relatifs à des complexes préparés en l'absence d'oxyde d'éthyle. Il semble, en effet que, dans ce cas, l'interaction avec ce solvant est si forte qu'elle ne permet pas l'établissement de l'interaction acide de Lewis-dérivé carbonylé, qui est alors en petite quantité vis-à-vis du solvant.

Nous avons également observé une absence de complexation pour le système bromure de magnésium-acétone-tétrahydrofuranne. Là encore, à l'effet de masse se superpose une interaction forte entre solvant et sel, à mettre sur le compte de la grande basicité du premier.

Il est à noter que les effets observés classent les trois métaux dans l'ordre $Mg < Zn < Al$.

De plus, les variations observées pour chaque métal en fonction du dérivé carbonylé ne sont pas parallèles; mis à part le fait que ces systèmes ne sont pas strictement comparables, puisque dans le cas de l'aluminium l'oxyde d'éthyle ne figure pas, une interprétation d'ensemble de ces déplacements semble prématurée. Ainsi, par exemple, les abaissements de fréquence pour les dérivés carbonylés α-aromatiques sont bien supérieurs à ceux des dérivés aliphatiques dans le cas de $AlCl_3$, mais ils sont inférieurs pour les bromures de zinc et de magnésium.

Avant d'essayer de saisir de tels complexes dans les additions très rapides des réactifs de Grignard sur les dérivés carbonylés selon la technique de Holm ([8]) nous nous sommes placés dans un cas particulier où la réaction se produit lentement : celui de l'addition du bromure de méthylmagnésium sur la tétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3. L'abaissement de la fréquence de la vibration de valence ν (C=O) de la solution de ces deux réactifs en quantités stœchiométriques dans l'oxyde d'éthyle est

$\Delta\nu = 26\ cm^{-1}$. Cette valeur est différente de celle observée avec le bromure de magnésium $\Delta\nu = 33\ cm^{-1}$. De plus, la solution de diméthyl-magnésium et de tétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3 conduit à un complexe, qui évolue beaucoup plus rapidement vers l'alcoolate, mais permet d'observer néanmoins un abaissement $\Delta\nu = 20\ cm^{-1}$. Il semblerait donc que l'interaction entre le réactif de Grignard et cette même cétone ne soit due ni à $MgBr_2$ ni à $CH_3—Mg—CH_3$, mais à CH_3MgBr.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Perkin-Elmer », modèle 225 sur des échantillons liquides contenus dans des cellules à fenêtres de fluorine ou solides dispersés dans le nujol et écrasés entre lames de chlorure de sodium.

Le chlorure d'aluminium est commercial (« Merck »). Le bromure de magnésium est obtenu par action sur le métal au sein d'oxyde d'éthyle de dibromo-1.2 éthane et le chlorure de zinc est préparé de façon analogue après initiation de la réaction par quelques gouttes de brome.

Les dérivés carbonylés, commerciaux ou préparés au laboratoire, ont été purifiés selon les voies usuelles. La tétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3 a été préparée avec de bons rendements selon une méthode récemment décrite (9).

Le diméthyl-magnésium provient de l'action du magnésium sur le diméthyl-mercure, lui-même préparé par synthèse magnésienne.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) C. G. SWAIN et H. B. BOYLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 870.
(2) B. GROSS, *Thèse*, Paris, 1967, Archives originales du C. N. R. S. n° 1285.
(3) M. L. JOSIEN et coll., *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 287.
(4) B. P. SUSZ et P. CHALANDON, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1332.
(5) D. E. H. JONES et J. L. WOOD, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 1140.
(6) A. MOHAMMAD, D. P. SATCHELL et R. S. SATCHELL, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 723.
(7) I. M. SEMENOVA et A. A. OSIPOV, *Zhur. Obshch. Khim.*, 34, n° 8, 1964, p. 2702,
(8) T. HOLM, *Acta Chem. Scandinavica*, 19, 1965, p. 1819.
(9) J. E. DUBOIS, B. LEHEUP, F. HENNEQUIN et P. BAUER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1150.

(*Laboratoire de Chimie organique, E. R. A.-C. N. R. S.* n° 138,
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse du bromo-1 adamantane dans des mélanges diméthylsulfoxyde/eau.* Note (*) de MM. **Jean Delhoste**, **Gérard Gomez** et **Gérard Lamaty**, transmise par M. Max Mousseron.

La vitesse de solvolyse du bromo-1 adamantane dans des milieux diméthylsulfoxyde/eau a été mesurée; elle est plus sensible aux variations de solvant que celle des composés qui réagissent par un mécanisme monomoléculaire. Les résultats dans ces milieux ont été comparés à ceux trouvés dans le binaire éthanol/eau.

Lors des solvolyses du bromo-1 adamantane deux points sont jusqu'ici apparus :

a. une réactivité nettement supérieure à celle manifestée par les halogénures tertiaires polycycliques « tête de pont »; une explication basée sur la tension de cycle du carbonium en a été donnée [1];

b. dans des mélanges éthanol/eau, une sensibilité à la composition du solvant plus élevée que celle des composés qui réagissent suivant des mécanismes Sn_1 et Sn_2 classiques; ceci a été lié à une dispersion de charge plus poussée dans l'état de transition [2].

Afin d'étendre ces études d'effet de solvant, nous nous sommes proposés d'utiliser un binaire à base de DMSO [3] et d'eau; comparé aux mélanges à base d'éthanol et d'eau, il s'en différencie par une variation moins grande de la constante diélectrique; par contre, la solvatation spécifique par liaison hydrogène subit des changements plus importants.

Le choix du bromo-1 adamantane enfin permet de minimiser les variations de nucléophilicité des différents mélanges, puisque la participation nucléophile du solvant est exclue. Nous présentons nos résultats dans le tableau suivant.

% DMSO ([a]).	Température (°C).	$10^6 k$ (s^{-1}).	$\Delta H^{\neq}$ ([b]).	$\Delta S^{\neq}$ ([b]).	$\Delta G^{\neq}$ ([b]).
50	25	80 ([c])	20,4	— 8,7	23,0
	35	253			
	50	1250			
60	25	14,5 ([c])	21,1	— 9,9	24,0
	35	47,8			
	50	248			
70	25	1,83 ([c])	22,1	—10,6	25,3
	50	35,6			
	70	280			
80	25	0,168 ([c])	23,6	—10,8	26,8
	50	3,91			
	70	34,8			

([a]) % DMSO signifie : x ml de DMSO + $(100 - x)$ ml d'eau à 25°C.

([b]) $\Delta H^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$ sont exprimés en kcal/mole, $\Delta S^{\neq}$ en cal/°C.mole.

([c]) Valeurs calculées à partir des mesures à d'autres températures.

Nous avons tout d'abord comparé le bromo-1 adamantane aux seuls halogénures d'alcoyle étudiés dans plusieurs mélanges DMSO/eau : les chlorures de tertiobutyle [4], de benzyle [5], et d'α-phényléthyle [6]. Comme dans le cas des mélanges à base d'éthanol et d'eau, apparaissent trois groupes de composés. Les composés de type Sn_2 (chlorure de benzyle) ne manifestent que de faibles variations de réactivité. Les halogénures de type Sn_1 classiques (chlorures de tertiobutyle et d'α-phényléthyle) ont des comportement similaires et sont plus sensibles à ces effets de solvant. Le bromo-1 adamantane, enfin, est de beaucoup le plus sensible à la variation de composition du binaire. Le tableau suivant résume encore mieux ces comportements; nous y avons reporté le rapport des constantes de vitesse dans des milieux à 50 et 20 % d'eau respectivement.

Benzyl-Cl.	α-phényl-éthyl-Cl.	*t*-butyl-Cl.	Adamantyl-Br.
4,1	110	120	480

Si l'eau est considérée comme un réactif, sa concentration est alors reliée à la constante de vitesse par la relation

$$\log k = A + n \log [H_2O] \quad [7],$$

où n est le nombre de molécules d'eau impliquées lors du passage à l'état de transition. Cette loi n'est suivie exactement par aucun des composés. Ceci n'est pas étonnant si l'on considère les approximations effectuées pour l'établissement de cette relation; en outre, d'une extrémité à l'autre du binaire utilisé, la solvatation spécifique a varié. Si l'on se limite à un domaine à forte teneur en eau (de sorte que ce dernier phénomène varie moins), les pentes des « droites » obtenues sont alors de 2, 6, 6 et 7 pour les halogénures de benzyle, de tertiobutyle, d'α-phényléthyle et d'adamantyle respectivement. Tout comme dans les mélanges éthanol/eau, c'est le bromo-1 adamantane qui « capte » le plus grand nombre de molécules d'eau (une de plus que les halogénures de type Sn_1).

Nous avons ensuite comparé les comportements du bromo-1 adamantane dans les mélanges éthanol/eau et DMSO/eau. Dans les milieux à faible teneur en eau, le réactivité est moindre dans les binaires DMSO/eau; pour les autres mélanges extrêmes le phénomène inverse apparaît.

L'intervention simultanée de la solvatation spécifique par liaison hydrogène et de celle à caractère électrostatique rend compte du renversement de l'ordre de ces réactivités. Dans les milieux à faible teneur en eau la première est prédominante d'où la séquence EtOH/eau > DMSO/eau. L'introduction de quantités d'eau de plus en plus importantes atténue ce phénomène; la constante diélectrique (plus élevée dans les binaires DMSO/eau) est alors le paramètre majeur, et la réactivité est moindre dans les milieux EtOH/eau que dans ceux DMSO/eau à fortes concentrations en eau.

Dans les deux binaires, à côté des deux particularités signalées, les entropies d'activation sont toujours plus faibles (en valeur algébrique) dans le cas du bromo-1 adamantane. Une séparation plus poussée des charges dans l'état de transition de ce composé explique ces trois points. Son complexe activé serait plus proche du carbonium que ceux des halogénures qui réagissent suivant un mécanisme Sn_1 classique.

(*) Séance du 8 avril 1968.

(1) P. VON R. SCHLEYER et R. D. NICHOLAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2700.

(2) J. DELHOSTE, G. LAMATY et P. PAJANACCI, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968 (à paraître).

(3) DMSO est l'abréviation de diméthylsulfoxyde.

(4) K. HEINONEN et E. TOMMILA, *Suomen Kemistilehti*, 38 B, 1965, p. 9.

(5) E. TOMMILA et O. VIRTANEN, *Suomen Kemistilehti*, 34 B, 1961, p. 139; E. TOMMILA, *Acta Chemica Scandinavica*, 20, 1966, p. 923.

(6) K. DAHLGREN, J. DELHOSTE et G. LAMATY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1180.

(7) (*a*) référence (4); (*b*) E. TOMMILA, E. PAAKALA, U. K. VIRTANEN, A. ERVA et S. VARILA, *Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ*, A II, n° 91, 1959.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S., Chimie organique physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *La nature des couches de molécules bloquées adhérentes aux surfaces dans les liquides visqueux* (1). Note (*) de M. **André Marcelin**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une couche de faible épaisseur d'un liquide visqueux adhère, à chacune des surfaces, une couche de molécules immobilisées dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns; cette épaisseur a été mesurée directement. Nous nous interrogeons sur la nature de cette couche de molécules bloquées; je suggère qu'elle est la conséquence de la configuration des champs d'interactions moléculaires dans le voisinage immédiat des surfaces; cette hypothèse, au-delà de notre objectif, s'applique à diverses observations qui seront mentionnées (1).

Soit une molécule I en position interne dans une couche en équilibre statique d'un liquide visqueux, intercalaire entre le cône et la bague du calibre conique du *microviscosimètre* (*fig.* 1).

Cette molécule, à un instant donné, se trouve en état d'interactions avec les molécules qui se trouvent dans son voisinage immédiat; de quelque

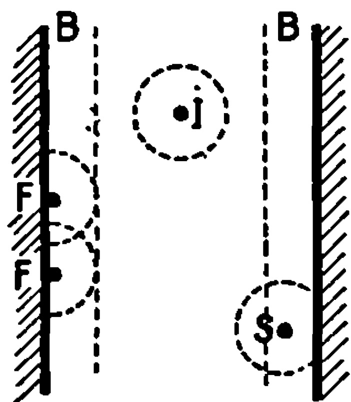


Fig. 1.

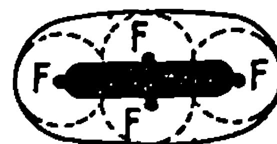


Fig. 2.

nature que soient ces interactions : chocs, forces d'attraction ou de répulsion, elles se situent dans un « champ d'interactions » centré sur la molécule considérée; l'enveloppe de ce champ est sphérique mais floue en raison du caractère dégressif des interactions qu'elle englobe.

Considérons maintenant une molécule F en contact avec l'une des parois. Le champ des interactions moléculaires concernant cette molécule n'est plus qu'une demi-sphère; je suggère qu'il existe une relation de cause à effet entre cette configuration et l'adhérence de la molécule F à la paroi, ce qui n'exclut pas qu'une action directe puisse également s'exercer au

contact de la molécule F avec la paroi, résultant par exemple du caractère tensioactif de la molécule F.

L'enveloppe de l'ensemble des demi-sphères d'interactions des molécules telles que F délimite des couches B; les champs d'interactions des molécules telles que S qui se trouvent incluses dans les couches B sont des sphères sectionnées par les parois; je suggère qu'il existe encore une relation de cause à effet entre cette configuration et l'immobilisation des molécules S à l'approche des surfaces; si ces molécules sont bipolaires, leur immobilisation ne peut que favoriser la formation de strates qui glisseront les uns sur les autres, comme des cartes à jouer, lorsque le taux de cisaillement dans la couche liquide intercalée entre les couches B atteindra une valeur suffisamment élevée; je fais correspondre le déclenchement de ce

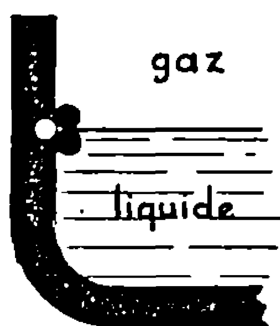


Fig. 3.

glissement au point C de la courbe de viscosité figurant dans ma Note de décembre 1967, tandis que le point d'inflexion D de cette même courbe correspond à l'élimination totale du liquide, les couches B restant alors adhérentes aux parois; le point C, dans l'exemple mentionné, correspond à une épaisseur totale de 30 μ et D à une épaisseur de 15 μ; cette cote 15 μ mesure le diamètre des sphères d'interactions des molécules.

Remarquons que rien n'impose, lorsque le liquide est un mélange de divers types de molécules ou une suspension, que la composition centésimale dans la couche bloquée soit identique à la composition centésimale dans le liquide; une concentration préférentielle de l'un des constituants dans le voisinage immédiat des surfaces est même probable.

La configuration des champs d'interactions moléculaires à l'approche des surfaces a d'autres conséquences que celles que nous venons d'envisager; en voici quelques exemples :

1° La détergence des huiles de graissage consiste en ceci, que les grains solides en suspension ne peuvent s'agglomérer en raison de l'enrobement de chacun d'eux dans une couche de molécules bloquées qui s'oppose à leur contact direct; cet enrobement résulte de l'emploi d'additifs appropriés (*fig.* 2).

2° Le niveau d'un liquide dans un récipient est l'intersection de la surface de ce liquide avec la paroi; cette intersection (*fig.* 3) consiste en l'étroite juxtaposition de trois files monomoléculaires qui limitent les

couches superficielles (obligatoirement monomoléculaires) qui délimitent les trois phases en présence : la phase liquide, la phase solide et la phase gazeuse.

La juxtaposition de ces trois files forme en quelque sorte un cordon à trois brins, charnière des trois angles d'espace qui délimitent les trois champs d'interactions des trois types de molécules.

On doit vraisemblablement à cette configuration moléculaire complexe que le niveau d'un liquide dans un récipient reste apparent après que l'on a vidé celui-ci de son contenu; une ligne de matière visible à l'œil nu adhère aux parois; elle est particulièrement visible dans le cas où le liquide était coloré ou dans celui où il s'agissait d'une suspension.

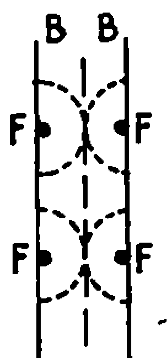


Fig. 4.



Fig. 5.

3° Une feuille liquide, telle qu'une lame d'eau de savon (beaucoup d'autres liquides organiques sont susceptibles de former de telles lames) consiste en la juxtaposition dos à dos de deux couches de molécules bloquées de type B (*fig.* 4) et les taches noires des bulles de savon en la juxtaposition dos à dos des couches mononucléaires de type F après élimination des couches B. *D'une façon générale, ce schéma concerne tous les liquides en couches de faible épaisseur, intercalaires entre toutes sortes de couples de phases; il explique la stabilité de ces couches ainsi que leur opposition statique au rapprochement des surfaces : films lubréfiants, bulles et mousses, couches grasses flottantes sur l'eau, etc.*

4° Soit une lame de rasoir; l'enveloppe des champs d'interactions des molécules occupant le tranchant de la lame est un cylindre dont l'axe coïncide avec ce tranchant et dans lequel le biseau laisse son empreinte (*fig.* 5).

La symétrie de cette configuration n'est certainement pas étrangère aux observations que Mlle S. Boudin et moi-même avions faites [2] concernant la formation de cristaux plans, dans le plan même d'une lame de rasoir introduite dans une atmosphère saturée de paratoluidine et la croissance de ces cristaux par bandes parallèles au tranchant de la lame.

5° Soit une aiguille; les champs d'interactions des molécules situées à la pointe de l'aiguille sont délimités par l'intersection de la sphère d'inter-

actions avec un cône centré sur la pointe de l'aiguille; je n'ai connaissance d'aucune observation qui illustrerait cette configuration.

Les configurations décrites sous les nos 2, 4 et 5 ci-dessus sont les amorces d'une physique des lignes et d'une figure des points.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) Suite à mes Notes : *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3037 et 3593; 265, série C, 1967, p. 1356; 266, série C, 1968, p. 570.

(2) *J. Chim. Phys.*, 28, no 10, 1931, p. 605.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'autoassociation et de la complexation moléculaire de la diphényleétimine en solution.* Note (*) de Mme ANNETTE PERRIER-DATIN et Mlle MARIE-LOUISE JOSIEN, présentée par M. Georges Champetier.

Les premiers résultats d'une étude spectroscopique entre 3 200 et 3 300 cm^{-1} de l'autoassociation et de la complexation de la diphénylcétimine en solution dans le tétrachlorure de carbone avec des accepteurs et des donneurs de proton sont résumés.

L'association par liaison hydrogène des molécules de diphénylcétimine à l'état liquide pur a été mise en évidence par Puig, Bourbon et Mathis [(1), (2)] à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Récemment, Wade et coll. [(3), (4)] ont signalé la formation de complexes de coordination entre la diphényleétimine et les dérivés triméthylé, triéthylé et triphénylé de l'aluminium et du bore; ils ont relevé les fréquences ν(NH) et ν(C=N) de ces composés.

Dans le cadre de travaux effectués sur les caractères donneur et accepteur de proton des groupements NH et NH_2 [(5) à (11)], et de l'ammoniac [(10), (12)], nous avons entrepris l'étude de l'autoassociation et de la complexation de la diphénylcétimine en solution. Les premiers résultats obtenus grâce à l'examen de la région de la vibration de valence ν(NH) font l'objet de cette Note (14).

AUTOASSOCIATION. — L'évolution entre 3 200 et 3 300 cm^{-1} du spectre de la diphényleétimine en solution dans le tétrachlorure de carbone en fonction de la concentration, représentée dans la figure 1, montre l'aptitude de ce composé à s'autoassocier. En solution diluée, il n'existe que des molécules libres dont le vibrateur NH absorbe à 3 266 cm^{-1}, la bande faible vers 3 200 cm^{-1} correspondant à l'harmonique d'une des deux vibrations observées vers 1605 cm^{-1} (14). Pour une concentration voisine de 1 mole/l, l'absorption caractéristique du groupement NH associé apparaît vers 3 220 cm^{-1}. Cependant, même à l'état liquide pur, il persiste des molécules libres. La comparaison avec les spectres de la diphénylcétimine en solution diluée dans la pyridine et la triéthylamine (*fig.* 2) laisse supposer que le site accepteur de proton est l'atome d'azote.

COMPLEXATION MOLÉCULAIRE. — Nous envisagerons seulement les associations moléculaires entre la diphényleétimine et des composés accepteurs ou donneurs de proton. Nous avons utilisé des concentrations suffisamment faibles en diphényleétimine pour que l'autoassociation soit négligeable.

a. Association avec des accepteurs de protons. — La figure 3 montre que la technique des solvants mixtes (13) permet d'affirmer que la diphé-

nylcétimine est totalement complexée dans le diméthylsulfoxyde pur. La même technique montre au contraire qu'il subsiste des molécules libres de diphénylcétimine dans la pyridine et la triéthylamine (*fig.* 2). Ces deux derniers solvants, bien que donnant des fréquences ν(NH) plus basses semblent donc avoir des pouvoirs accepteurs de proton plus faibles que celui du diméthylsulfoxyde ([8]).

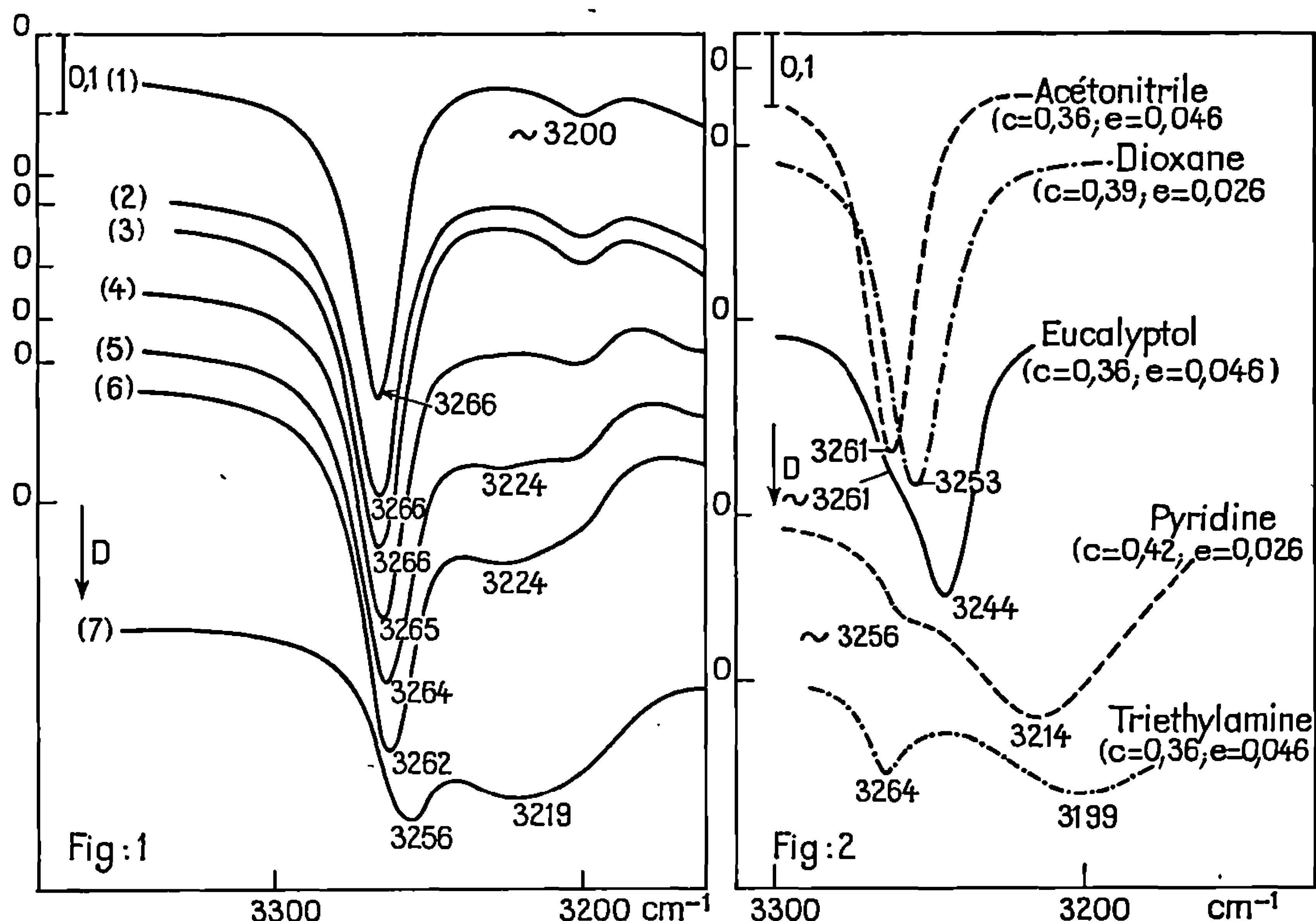


Fig. 1. — Spectre de vibration de valence ν(NH) de la diphényleétimine dans le tétrachlorure de carbone à différentes concentrations (Produit $c \times l$ constant). (1) 10^{-2} mole/l; (2) $2,4.10^{-2}$ mole/l; (3) 0,1 mole/l; (4) 0,48 mole/l; (5) 1,14 mole/l; (6) 1,96 mole/l; (7) liquide pur (film).

Fig. 2. — Diphényleétimine : courbes d'absorption entre 3200-3 300 cm^{-1} des solutions dans divers solvants accepteurs de proton. Concentration de diphénylcétimine : c en moles par litre ; épaisseur de cellule : e en centimètres.

Dans les figures 4 *a* et 4 *b*, la fréquence ν(NH) de la diphényleétimine mesurée dans différents solvants est comparée graphiquement à celles du pyrrole et de la N-méthylaniline déterminées dans les mêmes solvants [([5]), ([6])]; comme cela a déjà été observé, les points relatifs aux solvants entraînant de fortes perturbations de fréquence (diméthylsulfoxyde, pyridine, triéthylamine) s'écartent des droites moyennes [([6]), ([9])]. La pente de ces droites indique que la fréquence du vibrateur NH de la diphényleétimine est beaucoup moins sensible à l'influence des solvants accepteurs de proton que celles du pyrrole et de la N-méthylaniline;

ce fait, cependant, ne permet pas de comparer l'acidité de ces trois molécules. Un essai de comparaison semi-quantitative du pouvoir donneur de proton de la diphénylcétimine et de la N-méthylaniline vis-à-vis du diméthylsulfoxyde à montré que les acidités de ces deux molécules sont voisines. Dans le tétrachlorure de carbone, pour une même concentration en donneur (0,2 mole/l) et des concentrations identiques (0,5 mole/l) en diméthylsulfoxyde, environ 40 % des molécules d'imine et 45 % des molécules de N-méthylaniline apparaissent respectivement complexées.

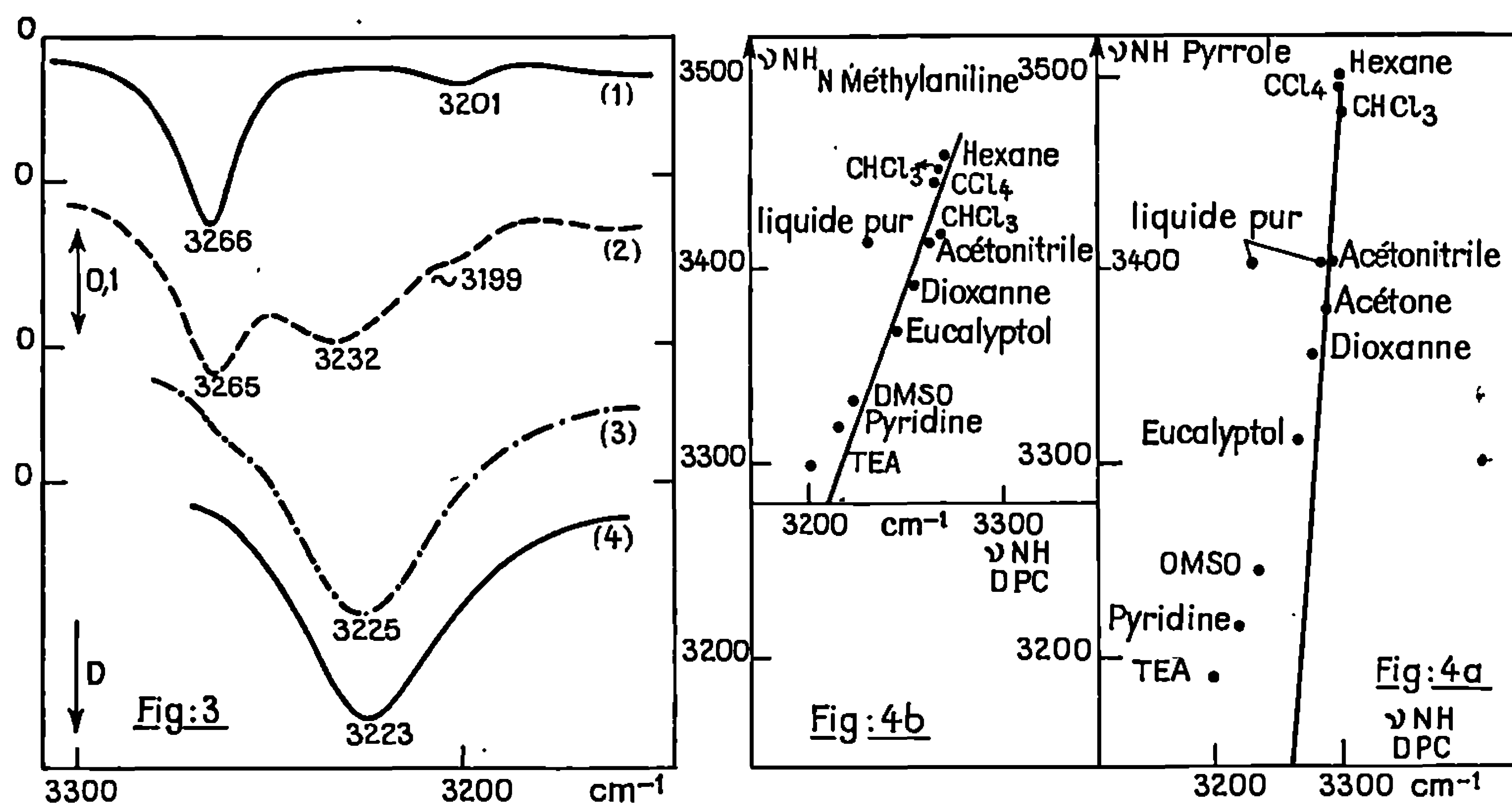


Fig. 3. — Diphénylcétimine : courbes d'absorption entre 3 200-3 300 cm⁻¹ de solutions dans des mélanges de diméthylsulfoxyde et de tétrachlorure de carbone. Concentration de la diphénylcétimine : *c* en moles par litre; épaisseur : *e* en centimètres; fraction molaire en accepteur de proton : f_m. (1) $c = 0,2$, $e = 0,107$, $f_m = 0$; (2) $c = 0,2$, $e = 0,107$, $f_m = 0,05$; (3) $c = 0,2$, $e = 0,04$, $f_m = 0,48$; (4) $c = 0,22$, $e = 0,0107$, $f_m = 1$.

Fig. 4. — Comparaison des fréquences dans différents solvants de la vibration de valence ν(NH) :

(*a*) du pyrrole et de la diphénylcétimine;

(*b*) de la N-méthylaniline et de la diphénylcétimine.

b. Association avec des donneurs de proton. — Dans le chloroforme, la fréquence ν(NH) de la diphénylcétimine a la même valeur que dans le tétrachlorure de carbone. Par addition à une solution diluée d'imine dans le tétrachlorure de carbone d'un donneur de proton plus énergique tel que l'*o*-crésol, la fréquence ν(NH) n'est pas modifiée, mais une diminution importante de l'intensité de la bande ν(OH) libre (3 615 cm⁻¹) de l'*o*-crésol prouve la fixation du groupement hydroxyle de l'*o*-crésol sur la molécule d'imine. On note simultanément l'apparition d'une absorption forte qui s'étend de 3 000 à 3 500 cm⁻¹. Rappelons que le vibrateur NH de la N-méthylaniline ne se comporte pas comme celui

de la diphénylcétimine (⁶). Pour la N-méthylaniline, on observe en effet, par rapport à la fréquence ν(NH) mesurée dans le tétrachlorure de carbone, un abaissement d'environ 26 cm^{-1} par dissolution dans le chloroforme pur (⁶) et de 71 cm^{-1} par addition de parachlorophénol. En vue de comparer les pouvoirs accepteurs de proton de la diphényleétimine et de la N-méthylaniline, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone comme solvant inerte, une même concentration en accepteur (environ 0,4 mole/l) et des concentrations identiques en *o*-crésol ($2{,}2 . 10^{-2}$ mole/l). Dans ces conditions, l'*o*-crésol n'est pas totalement complexé et on peut évaluer approximativement son taux d'association à partir de l'intensité de la bande ν(OH) libre; il subsiste environ 15 % de molécules d'*o*-crésol non complexées dans le cas de l'imine et 70 % avec la N-méthylaniline, sans doute en raison d'une forte localisation du doublet de l'azote dans l'imine.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) R. MATHIS-NOËL, P. PUIG et P. BOURBON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1966, p. 495.
(2) R. MATHIS-NOËL, P. PUIG et P. BOURBON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1262.
(3) I. PATTISON et K. WADE, *J. Chem. Soc.*, A, 7, 1967, p. 1098.
(4) K. WADE et B. K. WYATT, *J. Chem. Soc.*, A, 8, 1967, p. 1339.
(5) P. V. HUONG, J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 694.
(6) A. PERRIER-DATIN, P. SAUMAGNE et M. L. JOSIEN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1825.
(7) C. PERCHARD et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 423.
(8) J. P. LEICKNAM, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1966.
(9) J. LAURANSAN, *Thèse de Doctorat*, Bordeaux, 1967.
(10) J. LAURANSAN, J. CORSET et M. T. FOREL, *Ann. Chim.*, 1967 (sous presse).
(11) A. JACQUÉ, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1967, C.N.R.S. nº A.O. 1500.
(12) J. CORSET, *Thèse de Doctorat*, Bordeaux, 1967, C.N.R.S. nº A.O. 1273.
(13) M. L. JOSIEN, *Pure Appl. Chem.*, 4, 1962, p. 33.

(14) Un article ultérieur proposera une attribution vibrationnelle comparée des diphénylcétimines NH et ND et de la benzophénone en solution.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5ᵉ et *Laboratoire de Chimie physique du C.N.R.S., rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques des diméthyl*-N, N *benzamide, thion- et sélénobenzamide et de la diméthyl*-N, N *benzamidine.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso**, **Claude Pigenet**, **Helmut Rosswag** et **Gerhard Schwenker**, présentée par M. Georges Champetier.

Au sein du benzène à 25°C[et si l'on suppose $P_E + P_A = R_D$, mesurée en solution : respectivement, 44,9, 54,3 et 59,3 ($\pm$ 0,3 cm^3)] les moments électriques des diméthyl-N, N benzamide, thion- et sélénobenzamide ont pour valeurs : 3,80, 4,58 et 4,79 debye. Une analyse en est proposée, qui montre que l'effet mésomère au sein du groupe N — C = Y croît quand on passe de l'amide au thionamide, puis au sélénamide. La diméthyl-N, N benzamidine a un moment électrique de 2,83 D, en solution benzénique à 25°C.

1. Soient **x**, **x'**, **X** et **X'** les vecteurs moments respectifs (en debye) de $Me_2C=Y$, $MeC(=Y)NMe_2$, $PhC(=Y)Me$ et $PhC(=Y)NMe_2$, $\theta(\mathbf{X})$ l'angle entre **X** et le support de la liaison Ph—C :

	x.	**x'**.	**X**, θ.	**X'**.
Y=O............	2,74 (1)	3,72 (2)	2,92, 49° (3)	3,80
Y=S............	2,4 (4), 2,41 (5)	4,76 (6) (a)	3,4 , 46° (b)	4,58
Y=Se...........	(c)	(4,7) (d)	– , –	4,79

(a) $\mu(EtCSNMe_2) = 4,65$ (7).
(b) Supposé égal à $\mu(Ph_2C=S)$: *voir* (8) et (9).
(c) Non mesurable à l'état monomère.
(d) **x'**$\sim$**X'** quand Y=O et Y=S.

Si l'on admet que l'azote des amides (10), des thionamides (11) et des sélénamides (12) est trigonal. on calcule pour les moments mésomères (**m**) de $MeCONMe_2$ et de $MeCSNMe_2$ (ou $EtCSNMe_2$) les valeurs respectives : 1,09 et 2,45 D (7).

L'écart vectoriel **X** — **x** peut être attribué à l'existence dans le groupement Ph—C=Y d'un moment mésomère **M** qui doit atteindre, selon que Y=O ou S, 0,6 (9) ou $\sim$1,2 D.

2. Dans les molécules $PhC(=Y)NMe_2$, de moment **X'**, les effets mésomères, **E**, des deux groupes N—C=Y et Ph—C=Y sont en compétition, chargeant tous deux négativement l'hétéroatome Y, et les moments mésomères qui en résultent prennent des valeurs réduites **m*** et **M***.

Comme en témoignent les valeurs des énergies d'activation E_a, pour la rotation du groupe Me_2N, qui s'élèvent à 18,3, 10,6 et 27,9 kcal/mole dans les molécules de diméthyl-N, N formamide, acétamide (10), thionformamide (11), et les valeurs, $\sim$5 et de l'ordre de 10 kcal/mole, des énergies de résonance du benzaldéhyde (12) et du thionbenzaldéhyde, on doit avoir **E**(N—C=Y)$\gg$**E**(Ph—C=Y), pour Y=O et S, et aussi sans doute E(N—C=Se)$\gg$E(Ph—C=Se) [*cf.* (13)]. Par suite pour sup-

primer l'encombrement présent dans les conformations « planes » des molécules $PhC(=Y)NMe_2$ le phényle, plutôt que le groupe Me_2N, doit tourner autour de son axe de rotation (Ph—C). La rotation du phényle, qui atteint déjà $37 \pm 5°$ dans les molécules de benzamide et de thiocarbamoyl-4 pyridine [14], est certainement beaucoup plus grande dans les molécules, plus encombrées, de diméthyl-N, N benzamide, thion- et sélénobenzamide. On aurait donc : $\mathbf{M}^* \sim 0$ et par suite $\mathbf{m}^* \sim \mathbf{m}$. Ceci explique que, malgré les différences de 0,3 et 1,0 D (estimée) existant entre les moments de PhCOMe et Me_2CO, de PhCSMe[$\sim \mu(Ph_2CS)$] et Me_2CS, les moments de $PhCONMe_2$ et $PhCSNMe_2$ sont, respectivement, voisin ou légèrement inférieur à ceux de $MeCONMe_2$ et $MeCSNMe_2$ (ou $EtCSNMe_2$).

3. Schwenker et Rosswag [12] ont indiqué pour les énergies d'activation E_a, pour la rotation de Me_2N, dans $PhCONMe_2$, $PhCSNMe_2$ et $PhCSeNMe_2$, les valeurs (en solution chlorobenzénique) : 7,5, 15,4 et 21,1 kcal/mole. Un tel ordre indique certainement que l'on doit avoir, $\mathbf{m}$ étant peu différent de $\mathbf{m}^*$, $\mathbf{m}(N-C=Se) > \mathbf{m}(N-C=S) > \mathbf{m}(N-C=O)$. Ceci a été vérifié pour N—C=O et N—C=S [7] et ne le serait, d'après nos résultats, pour N—C=Se et N—C=S, que si $\mu(C=Se)$ est suffisamment moindre que $\mu(C=S)$.

On ne peut déduire, sans risque, les moments de C=S et C=Se de ceux, 0,7 et 0,7 D [1], de COS et COSe à cause de la résonance, d'ampleur sans doute différente, qui existe dans ces molécules [4].

L'écart entre $\mu(C=S)$ et $\mu(C=Se)$ doit être sensiblement plus grand que celui, 0,1 D, entre les moments, 1,15 et 1,05 D, des liaisons simples Me—S et Me—Se [15] : le moment ionique de la liaison $\pi(C \ldots Se)$ de C=Se étant plus faible, d'environ 0,1 D, que celui de C ... S et le moment de recouvrement de C ... Se plus grand (en module), de 0,4 D, que celui de C ... S [16].

Si l'on admet, à la suite de ces considérations, que

$$\mu(Me_2C=Se) = \mu(Me_2C=S) - 0,6\,D = 1,8\,D,$$

on évalue à 3,2 D le moment mésomère $\mathbf{m}(N-C=Se)$.

Mautner et Kumler [17], Krackov, Lee et Mautner [18] ont également suggéré que $\mathbf{E}(N-C=Se)$ est sensiblement supérieur à $\mathbf{E}(N-C=S)$, après examen des moments des phénylthiourée et phénylsélénourée, et de ceux des méthyl-N pyridthione-2 et pyridsélénone-2.

4. La diméthyl-N, N benzamidine a un moment de 2,83 D en solution benzénique à 25°, pour $P_E + P_A = R_D = 47,9\ cm^3$ (ce travail).

Si, pour les raisons données précédemment, on admet $\mathbf{M}^*(Ph-C=N) = 0$ et que l'on suppose l'azote amino-trigonal, les moments calculés pour les deux stéréoisomères syn et anti sont évidemment égaux, ce qui ne permet pas de fixer la configuration du composé étudié, mais permet en revanche d'en déduire sans ambiguïté son moment mésomère $\mathbf{m}(N-C=N)$:

on trouve 1,9 D ([10]). Cette valeur élevée de m(N—C=N) peut être mise en parallèle avec celle (18,2 kcal/mole), relativement grande, observée pour l'énergie d'activation E_a, pour la rotation de Me_2N, dans la molécule de diméthyl-N, N benzamidine en solution 1 M dans le chloroforme ([20]).

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(2) H. B. Thomspon et L. A. Laplanche, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2230.
(3) H. Lumbroso et P. Pastour, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1279 (Erratum, *Ibid.*, 262, série C, 1962, p. 237).
(4) H. Lumbroso et C. Andrieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3201.
(5) M. Demuynck et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2748.
(6) A. Lüttringhaus et J. Grohmann, *Z. Naturforsch.*, 10 *b*, 1955, p. 365.
(7) H. Lumbroso, Cl. Pigenet et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 732.
(8) Fr. Feichtmayr, J. Schlag et Fr. Würstlin, 100 (*Hundert*) *Jahre B. A. S. F.* (Badische Anilin und Soda Fabrik), *Ausforsch.*, 1965, p. 423.
(9) Mme J. Barassin, G. Queguiner et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4707.
(10) M. T. Rogers et J. Woodbrey, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 540.
(11) A. Loevenstein, A. Melera, P. Rigny et W. Walter, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1597.
(12) H. G. Silver et J. L. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 5.
(13) G. Schwenker et H. Rosswag, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4237.
(14) M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre et A. N. Singh, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3179; J.-Cl. Colleter et M. Gadret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3463.
(15) *Voir* L. Pierce et M. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 479; J. F. Beecher, *J. Mol. Spectroscopy*, 21, 1966, p. 414.
(16) J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.
(17) H. G. Mautner et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 97.
(18) M. H. Krackov, C. M. Lee et H. G. Mautner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 892.
(19) *Cf.* H. Lumbroso et G. Pifferi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).
(20) G. Schwenker et H. Rosswag, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2691.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e
et *Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule,*
Karlsruhe, Allemagne Fédérale.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherche sur la stabilité et la constitution de quelques sels et complexes de l'acide mandélique.* Note (*) de MM. **Pierre Vièles, Alain Bonniol** et **Bernard Lissorgues**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude en solution de ces composés comprend un titrage conductimétrique et la détermination de courbes de dichroïsme circulaire permettant de calculer une constante de formation [cas du mandélate de cobalt (II)].
L'étude à l'état solide par spectroscopie infrarouge fournit certaines indications sur la structure de ces complexes.

L'acide mandélique L(+) employé (AH) est de pureté optique vérifiée $[\alpha]_D^{20}$ 156°.

1. Étude en solution aqueuse. — A. *Étude conductimétrique* [1]. — La formation de chélates en solution est tout d'abord constatée en suivant par conductimétrie le titrage de l'acide (0,01 m) par une solution d'acétate de Cu^{++}; Co^{++}; Ni^{++}; Zn^{++} (0,02 M) (série de solutions contenant diverses proportions d'ion métallique et d'acide ramenées chacune au même volume : 50 ml).

Dans tous les cas, des points anguleux nets sont observés correspondant exactement aux composés AM^+ et A_2M.

B. *Transition électronique et dichroïsme circulaire. — Région ultraviolette. Acide mandélique :* La transition $n \rightarrow \pi^*$ à 190-200 mμ du groupement CO est active en dichroïsme circulaire (d. c.) : d. c. gauche, ainsi que la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1G}$ à 256 mμ du groupement aromatique qui permet d'observer un d. c. droit.

Région visible. Complexes : Étude de l'influence du coordinat sur le spectre de l'ion métallique de 400 à 800 mμ.

Coordinat + perchlorate du métal (II) en proportion 2/1 à un pH correspondant à l'existence des composés A_2M.

Pour l'ion chrome, nous avons employé le nitrate.

Sel complexe.	Transition.	Longueur d'onde (mμ).	Signe et grandeur du d. c.	
Mandélate de Cu^{++}...	${}^2E_{2G} \rightarrow {}^2T_{2G}$	800	(+)	max. non déterminé
	${}^3A_{2G} \rightarrow {}^3T_{1G}$ (F)	740	(+)	0,006
» Ni^{++}....	${}^3A_{2G} \rightarrow {}^3T_{1G}$ (P)	390	(+)	0,006
» Co^{++}...	${}^4T_{1G} \rightarrow {}^4T_{1G}$ (P)	510-515	(+)	0,025
	${}^4A_{2G} \rightarrow {}^2E_{1G}$	660	(—)	max. non déterminé
» Cr^{+++}..	${}^4A_{2G} \rightarrow {}^4T_{2G}$	540	(—)	max. non déterminé
	${}^4A_{2G} \rightarrow {}^4T_{1G}$	400	(+)	max. non déterminé

C. *Constante de formation du mandélate de* Co^{++} : A_2Co. — C'est le seul sel dont l'amplitude de d. c. soit suffisante pour permettre des mesures précises. Le mandélate de chrome donne aussi de fortes amplitudes de d. c. mais les équilibres sont longs à s'établir et nous ne sommes pas non plus assurés d'une complète chélation.

Les constantes de formation apparentes β_2 sont mesurées à des forces ioniques μ déterminées suivant un mode de calcul que nous avons proposé par ailleurs [2] :

$$\beta_2 = \frac{(MA_2)}{(M^{++})(A^-)^2}.$$

μ	0,043	0,047	0,053	0,0635
$\log\beta_2$	3,30	3,32	3,07	2,91
μ	0,075	0,082	0,092	0,101
$\log\beta_2$	2,76	2,65	2,65	2,61

2. Étude a l'état solide. — *Spectres infrarouges dans* KBr *rigoureusement sec.* — Seules sont mentionnées les fréquences d'absorption non attribuables au cycle benzénique. En effet, ces dernières ne sont pas modifiées par la chélation et diffèrent à peine de celles observées sur l'acide β-phénylpropionique [5].

a. Région 3 500-1500 cm^{-1} :

	ν(OH) (alcool).	ν(OH) (acide lié).	ν(C(O)O) sym.
AH	3 450	2 950	1710
ANa	3 460	–	1610
A_2Ca	3 140	–	1590

La bande due au OH acide disparaît dans les sels simples et un certain pourcentage de chélation apparaît avec A_2Ca (déplacement de OH alcool).

b. Région 1500-700 cm^{-1} :

	ν(C(O)O) asym.	ν(CO) acide.	ν(CO) acide valence.	ν(CO) acide valence.	ν(OH) alcool.	ν(CO) alcool.	ν(CO) alcool.
AH	1450	1290	1250	935	Masqué	Masqué	1030
ANa	1410	–	–	935	1410	1250	1030
A_2Ca	1400	–	–	930	1410	1250	1030

Les deux bandes dues au carboxyle disparaissent dans les sels.

3. Étude des complexes de Co^{++}; Ni^{++}; Zn^{++}; Cu^{++}; Cr^{+++}. — La pureté de ces produits préalablement séchés sous vide à 120° a été vérifiée analytiquement.

Pour les mandélates de Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, une structure octaédrique serait compatible avec une égalité des liaisons du carboxylate et d'un OH alcoolique lié à l'atome métallique.

	OH alcoolique.	$\nu\left(C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right)$ asym.	$\nu\left(C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right)$ sym.	$\Delta\nu\left(C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right)$	β.
AH.........	3 450	1710	1450	260	–
ANa........	3 460	1610	1410	200	–
A_2Ca........	3 140	1590	1400	190	–
A_2Co........	3 270	1570	1410	160	4,9
A_2Ni........	3 270	1560	1410	150	–
A_2Zn........	3 260	1600	1410	190	≃0
A_2Cu........	3 120	1640	1310	300	1,9
A_3Cr........	3 420	1605	1440	165	–

Pour le mandélate de Cu^{++}, les CO du carboxyle sont asymétriques en accord avec une structure carrée plane. Ces hypothèses sont aussi compatibles avec les valeurs trouvées [8] pour le paramagnétisme exprimées en magnétons de Bohr (β) dans le tableau ci-dessus. Quant au mandélate de chrome, il semble qu'une partie des OH alcooliques ne soit pas liée à l'atome métallique et nous n'avons, du reste, pu déterminer sa constante de formation.

Compte tenu de la difficile interprétation des spectres infrarouges des chélates à l'état solide [7], ces résultats sont à rapprocher de ceux précédemment publiés concernant divers chélates d'α-hydroxyacides [[2], [3], [4]] et d'aminoacides [[5], [6]].

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) Avec la collaboration de Mme A. Martin.

(2) A. Bonniol et P. Vièles, *J. Chim. Phys.*, 1968, p. 414.
(3) Goulden, *Spectrochem. Acta*, 16, 1960, p. 715.
(4) R. Larson, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 783-790.
(5) B. Dupuy et C. Garrigou-Lagrange, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1359.
(6) S. I. Misushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 211 et 5508; 80, 1958, p. 5018.
(7) Kazuo Nakamoto, *I. R. Specira of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1963, p. 201.

(8) Avec la collaboration de M. M. Bourdin.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application du tamisage moléculaire sur gel à la mesure de la première concentration micellaire critique des solutions aqueuses d'alcanoates de sodium.* Note (*) de Mlle **Yvette Wormser** et M. **René R. Durand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'équilibre entre des solutions aqueuses d'alcanoates de sodium (de l'heptanoate au décanoate) à diverses concentrations, avec des gels de dextrane « Sephadex » de degré de réticulation varié (G 10, G 25 et G 50) conduit à une méthode simple de détermination de leur première concentration micellaire critique.

On sait que les gels de dextrane « Sephadex » (1) se comportent comme des tamis moléculaires; une étude à l'aide de ces gels des solutions de différents sels minéraux a été abordée par l'un de nous (2), par détermination du coefficient de distribution K_d entre la solution intérieure au gel et la solution extérieure.

Nous avons utilisé cette méthode, un peu modifiée, pour étudier les solutions aqueuses de quelques alcanoates de sodium, et en particulier pour essayer de mettre en évidence leur première concentration micellaire critique.

Des recherches concernant des solutions micellaires ont déjà été effectuées à l'aide de gels, principalement par filtration sur colonne, pour l'estimation de la taille des micelles de sels biliaires ou de dodécylsulfate de sodium [(3), (4)], et pour étudier le partage de réactifs organiques entre une phase micellaire et une phase gel (5), mais l'examen systématique des concentrations micellaires critiques n'a pas été effectué à notre connaissance par cette méthode.

Nous avons entrepris ce travail dans le cas des alcanoates de sodium, de l'heptanoate au décanoate. Les acides correspondants ont été distillés sous une pression d'une dizaine de millibars, puis neutralisés par la soude. Les gels G 50 et G 10 ont été utilisés; des essais avec G 25, de degré de réticulation intermédiaire, ont également été effectués avec l'heptanoate.

L'emploi du « dextrane bleu Sephadex », composé de poids moléculaire assez élevé pour être totalement exclu du gel, permet, dans un essai préliminaire, de calculer le volume de gel v formé par 1 g de tamis de dextrane sec; sa concentration en solution a été déterminée par spectrophotométrie à 620 nm (ces solutions suivent assez bien la loi de Beer pour permettre une bonne précision de cette détermination) : soient V_g^0 et V_s^0 le volume du gel et de la solution en présence; le volume total est $V_t = V_g^0 + V_s^0$; soit C_m^0 la concentration moyenne, c'est-à-dire rapportée à V_t, du dextrane bleu; on a $V_t C_m^0 = V_s^0 C_s^0$ en appelant C_s^0 la concentration de la solution

en équilibre avec le gel, déterminée après filtration. Soit p^0 le poids de tamis sec employé dans l'essai; on a

$$v = \frac{V_t}{p^0}\left(1 - \frac{C_m^0}{C_s^0}\right).$$

Des déterminations de v, effectuées en présence des solutions d'alcanoates à différentes concentrations, ont permis de constater que v varie peu dans ces conditions; d'ailleurs, l'emploi d'un même poids de tamis sec, dans chaque série d'essais relative à un même alcanoate, doit permettre de négliger en première analyse les perturbations que pourrait apporter cette variation; on minimise également ainsi les incidences d'un léger phénomène d'adsorption sur la matrice du gel, qui paraît s'ajouter à la solubilité proprement dite. Les essais en cours permettront de préciser ces points.

Des solutions aqueuses d'alcanoate de concentration moyenne connue C_m sont préparées en présence d'un poids p de tamis de dextrane sec; l'équilibre entre le gel, ainsi formé *in situ*, et la solution extérieure, est assuré par une agitation d'une quinzaine d'heures à la température ambiante (20 à 22°C). La concentration C_s de la solution extérieure est déterminée, après filtration, par pesée du résidu séché à 110° jusqu'à poids constant; on a ici $V_t C_m = V_g C_g + V_s C_s$, en appelant C_g la concentration de l'alcanoate dans le gel, et V_g et V_s les volumes respectifs du gel et de la solution extérieure. Connaissant $V_g = pv$, on calcule $C_g = C_s - (V_t/V_g)(C_s - C_m)$. On en déduit $K = C_g/C_s$, coefficient de partage de l'alcanoate entre la solution et le gel, qui correspond au coefficient K_{av} défini par Laurent et Killander [6], malgré la différence observée entre les mesures à l'équilibre et sur colonne.

Avec le gel G 50, on observe pour l'heptanoate de sodium [10] une valeur de K proche de 1 sur toute l'étendue des concentrations; pour l'octanoate, K est encore sensiblement constant, et de l'ordre de 0,8, jusqu'à une concentration assez élevée (0,8 M). Pour le nonanoate, K est assez constant et voisin de 0,9 jusqu'à environ 0,17 M, mais à partir de cette concentration ce coefficient décroît légèrement. Pour le décanoate, la valeur de K, voisine de 0,9 jusqu'à 0,1 M est suivie d'une diminution de ce coefficient.

Avec le gel le plus réticulé (G 10) on observe encore aux faibles concentrations une valeur constante de K, voisine de celle obtenue avec G 50, mais elle est toujours suivie ici d'une diminution de K, correspondant à un palier un peu incliné de la fonction $C_g = f(C_s)$. Les valeurs C'_s de la concentration de la solution extérieure à partir desquelles apparaît ce palier sont portées sur le tableau I, où figure également la première concentration micellaire critique (CMC_1) [[7], [8]] :

Avec le gel G 25 le palier apparaît pour l'heptanoate à la même concentration que dans G 10.

TABLEAU I.

	Heptanoate.	Octanoate.	Nonanoate.	Décanoate.
C'_s	0,7 M	(0,12 à 0,25 M)	0,17 M	0,10 M
CMC_1	0,55 M	0,32 M	0,17 M	0,09 M

Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que sous la forme moléculaire tous les alcanoates étudiés sont très solubles dans les gels utilisés, alors que c'est seulement dans le gel le plus poreux (G 50) que les micelles correspondant aux alcanoates de poids moléculaire le plus faible sont solubles; celles du nonanoate et du décanoate en sont en partie exclues au contraire. Les micelles de tous les alcanoates sont à peu près totalement exclues du gel G 10 : la diminution de K, qui correspond à la concentration C'_s de la solution extérieure, apparaît en effet sensiblement à la première concentration micellaire critique. La valeur plus élevée de C'_s obtenue pour l'heptanoate pourrait s'expliquer par une dimension plus petite des micelles, d'où une solubilité non négligeable dans ce gel; de plus on sait que les alcanoates à chaîne aliphatique courte offrent plutôt une zone critique qu'une concentration critique nettement définie [8] et que des méthodes [notamment potentiel de vibration ultrasonore [9]] valables avec les longues chaînes ne le sont plus avec l'heptanoate et l'octanoate.

On voit donc que le tamisage moléculaire sur gel de dextrane permet, par emploi des gels les plus réticulés, et particulièrement de G 10, une mesure assez précise de la première concentration micellaire critique des alcanoates de poids moléculaire plus élevé, alors que pour l'heptanoate et l'octanoate, la mesure n'est qu'approchée. Une évaluation des dimensions micellaires doit pouvoir s'effectuer, par comparaison de ces résultats à ceux obtenus en présence d'autres solutés, à la fois par des mesures à l'équilibre et par chromatographie sur colonne.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) En provenance de Pharmacia, Upsala, Suède.

(2) Y. WORMSER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 805.
(3) B. BORGSTRÖM, *Biochim. Biophys. Acta*, 106, 1965, p. 171.
(4) E. B. FELDMAN et B. BORGSTRÖM, *Biochim. Biophys. Acta*, 125, 1966, p. 136.
(5) D. G. HERRIES, W. BISHOP et F. M. RICHARDS, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1842.
(6) T. C. LAURENT et J. KILLANDER, *J. Chromatog.*, 14, 1964, p. 317.
(7) R. R. DURAND et P. CORDIER, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 533.
(8) R. R. DURAND, *Thèse*, Paris, 1967.
(9) R. ZANA et E. YEAGER, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 467.

(10) Dans cet essai le gel avait été préparé à l'avance et non *in situ*.

(Y. W. : *Laboratoire de Chimie IV*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e,
R. D. : 39, *avenue Charles Gide, Kremlin Bicêtre, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la surface de poudres de nickel et d'oxyde de nickel par adsorption de krypton.* Note (*) de MM. **Hervé Trivin** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

Par adsorption de krypton à 77°K, des différences d'état de surface entre des poudres de nickel issu de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène et des poudres de nickel ex-carbonyle ont été mises en évidence; en outre, il a été possible de déceler la présence de nickel métallique dispersé à la surface d'une poudre d'oxyde de nickel dégazée sous vide.

Outre la détermination de l'étendue de la surface d'un corps solide, l'étude des isothermes d'adsorption permet dans certaines conditions d'avoir des renseignements sur les caractères de l'état superficiel des solides et de suivre leur évolution en fonction de divers paramètres. Des travaux antérieurs ont montré l'intérêt de cette méthode pour l'étude de surfaces métalliques [(1), (2), (3)]. La présente Note relate les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de krypton à 77°K sur des poudres de nickel et d'oxyde de nickel.

Des poudres de nickel ont été préparées par réduction d'oxyde de nickel commercial à des températures comprises entre 180 et 500°C au moyen d'un courant d'hydrogène exempt d'oxygène sous pression atmosphérique; cette réduction est effectuée dans la cellule même d'adsorption pour éviter tout contact de l'échantillon avec une atmosphère non contrôlée. Sur la figure 1, on constate que les isothermes d'adsorption de krypton présentent une « marche » lorsque la température de réduction est inférieure à 370°C (courbes 1 à 5); aux températures supérieures la marche s'estompe et disparaît lorsque la réduction est effectuée à 450°C environ (courbes 6 et 7). En outre, le maintien d'un échantillon complètement réduit sous courant d'hydrogène à sa température même de réduction a pour seul effet une diminution de l'étendue de la surface par frittage et ne modifie pas la marche présente sur l'isotherme. Cette marche n'est pas due à une condensation capillaire du krypton dans les pores de l'adsorbant mais à un changement de phase dans la deuxième couche de molécules adsorbées, phénomène analogue à celui observé sur des graphites [(4), (5)] ou sur des corps lamellaires [(5), (6), (7)]; en effet, les isothermes de désorption n'indiquent pas de phénomène d'hystérèse par rapport aux isothermes d'adsorption, et l'isotherme d'adsorption de krypton à 90°K ne comporte plus de marche.

Antérieurement, dans une étude de l'adsorption de krypton sur des poudres de nickel ex-carbonyle dégazées sous vide à haute température, Fox et Katz (3) constataient une évolution de la forme des isothermes en fonction de la température de dégazage des poudres contraire à celle évoquée précédemment dans le cas des poudres de nickel issu de réduction;

en effet, après dégazage sous vide des poudres de nickel ex-carbonyle à 500°C, les isothermes présentent une marche qui devient encore plus nette lorsque la température est de 615°C. Nous avons alors réalisé des expériences sur des poudres de nickel ex-carbonyle. Après chauffage sous vide à une température aussi basse que 425°C les isothermes que nous avons obtenues présentent deux marches qui correspondent, l'une à un

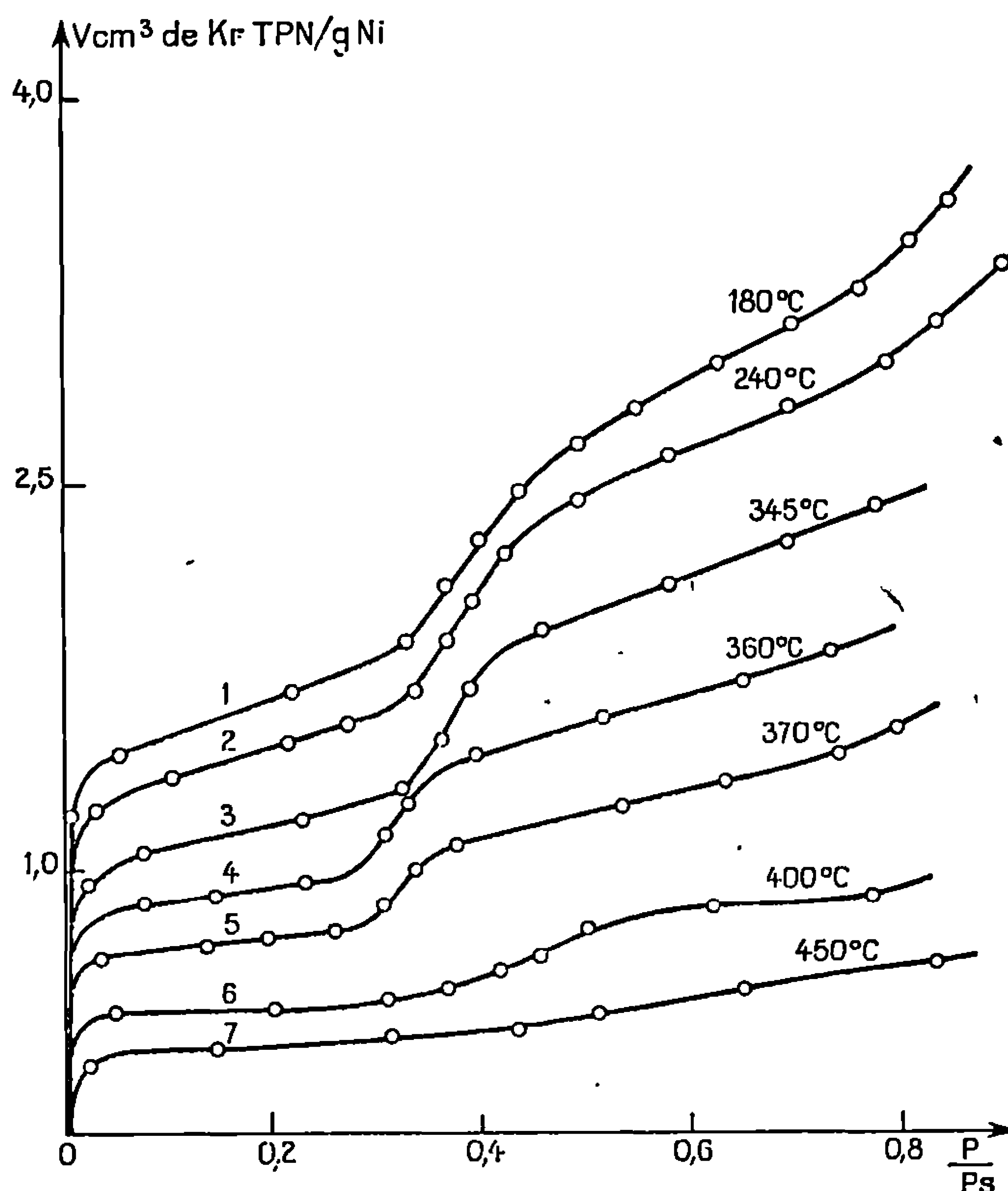


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de krypton sur des poudres de nickel préparées par réduction de l'oxyde sous courant d'hydrogène à des températures comprises entre 180 et 450°C.

changement de phase dans la deuxième couche de molécules adsorbées, l'autre à un changement de phase dans la troisième couche. En outre, nous avons constaté que ces marches restent nettes quand on dégaze la poudre à 500°C. Bien que les formes de nos isothermes diffèrent légèrement de celles publiées par Fox et Katz, nous avons cependant confirmé que les marches persistent lorsqu'une poudre de nickel ex-carbonyle est chauffée sous vide au-delà de 450°C. De plus, si le chauffage à 500°C a eu lieu sous un courant d'hydrogène pur, l'isotherme d'adsorption présente encore une marche nette correspondant à la formation de la deuxième couche; seule la deuxième marche n'est plus observée. En conséquence, la différence de l'état de surface des deux poudres de nickel, d'une part

ex-carbonyle, d'autre part issu de réduction, n'est donc pas due simplement à la chimisorption de l'hydrogène ou même à sa dissolution dans le réseau du métal mais plutôt à des propriétés cristallines superficielles liées au mode de préparation. Nous avons d'ailleurs vérifié que l'isotherme d'adsorption sur une poudre de nickel ex-carbonyle qui a été oxydée partiellement

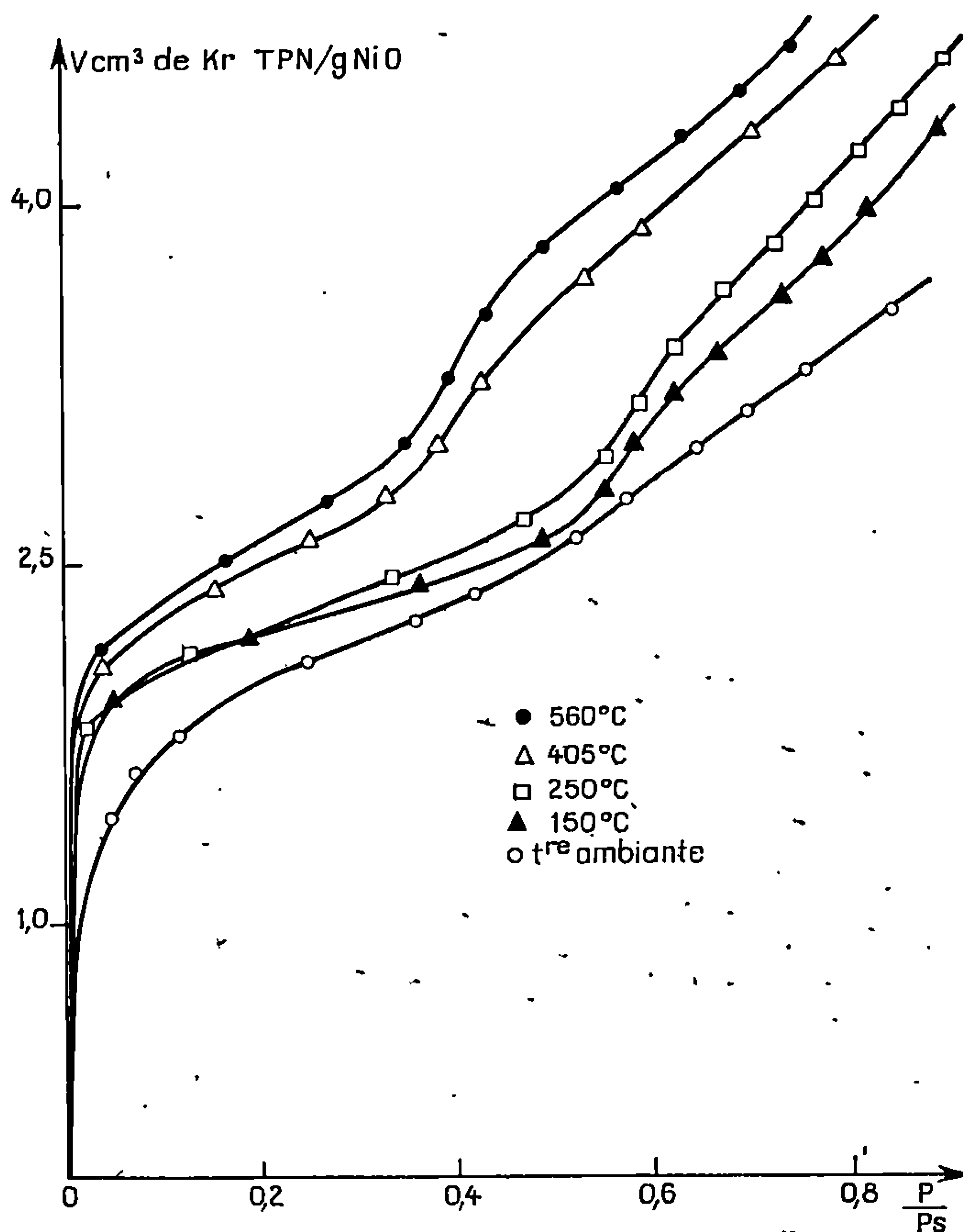


Fig. 2. — Isothermes d'adsorption de krypton sur des poudres d'oxyde de nickel dégazées sous vide (pression résiduelle : 10^{-8} torr) à des températures comprises entre la température ambiante (25°C) et 560°C.

puis réduite à 500°C est identique à celle obtenue sur un échantillon provenant de la réduction de l'oxyde commercial.

Nous avons également examiné la forme des isothermes d'adsorption de krypton sur des poudres d'oxyde de nickel. Après dégazage sous vide de l'oxyde à température ordinaire, l'isotherme (*fig.* 2) a une allure sigmoïde. Toutefois si ce dégazage est effectué à 150°C, il apparaît une marche sur l'isotherme qui devient de plus en plus nette lorsque la température augmente et après chauffage sous vide à 560°C l'isotherme est analogue à celles observées dans le cas du nickel issu de réduction (courbes 1 à 5,

fig. 1). On est donc amené à admettre l'existence de nickel métallique en surface, probablement dû à une réduction superficielle de l'oxyde par des carbures d'hydrogène contenus dans les vapeurs des graisses à vide de l'appareillage, puisque la décompostion thermique de l'oxyde est thermodynamiquement impossible dans les conditions opératoires. La présence de nickel dans des conditions semblables avait déjà été signalée et mise en évidence par d'autres méthodes [([8]), ([9])] lorsque le dégazage sous vide était effectué au-dessus de 200°C environ.

Les résultats expérimentaux précédents montrent donc la différence de forme des isothermes d'adsorption suivant le mode de préparation des poudres de nickel. D'après ce que l'on sait de l'interprétation des isothermes à marches, ces différences de formes sont liées à des différences d'état de surface sans qu'il soit actuellement possible d'expliquer fondamentalement cette relation; des expériences sont en cours pour compléter et interpréter ces résultats. Malgré ces difficultés, la méthode est particulièrement intéressante pour l'étude *in situ* des catalyseurs et éventuellement pour la mise en évidence d'une phase métallique dispersée sur un support.

(*) Séance du 8 avril 1968.

([1]) B. Genot et X. Duval, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 285.

([2]) J. Cesmat, *Diplôme*, Grenoble, 1966; *Journées d'Études sur les Solides finement divisés*, Saclay, France, septembre 1967.

([3]) D. C. Fox et M. J. Katz, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1045-1047.

([4]) A. Thomy et X. Duval, *Adsorption et croissance cristalline*, C. N. R. S., Paris, 1965, p. 81-92.

([5]) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1363.

([6]) L. Bonnetain, X. Duval, M. Letort et P. Souny, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1979.

([7]) A. Thomy, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1959.

([8]) S. J. Teichner et J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 961.

([9]) G. El Shobaky, P. C. Gravelle, S. J. Teichner, Y. Trambouze et P. Turlier, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 2, 1967, p. 310-319.

(*Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie, E.N.S.E.E.G., Laboratoire associé au C. N. R. S., 39-41, boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure stéréochimique et diagramme énergétique des phényl-thiényl-cétones.* Note (*) de MM. **Philippe Traynard** et **Jean-Pierre Blanchi**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La structure et le diagramme énergétique de la phényl-thiényl-3 cétone sont comparables à ceux de la benzophénone. Par contre, la phényl-thiényl-2 cétone a une structure stéréochimique plane et un niveau singulet $n - \pi^*$ (E = 2,55 eV) inférieur à celui de la benzophénone (E = 2,98 eV) en solvant non polaire.

En vue d'établir l'influence d'un hétéroatome sur les propriétés photo-réductrices de la cétone à laquelle il appartient, nous avons considéré en premier lieu la phényl-thiényl-2 cétone et la phényl-thiényl-3 cétone.

1. Structure et stéréochimie. — Les spectres de la benzophénone ([1]) et de la phényl-thiényl-3 cétone sont comparables; pour la phényl-thiényl-2 cétone en solvant polaire, la bande d'absorption $n - \pi^*$ qui subit un déplacement hypsochrome important est recouverte par la bande d'absorption $\pi - \pi^*$. On en déduit que la phényl-thiényl-2 cétone possède une structure plus conjuguée que la phényl-thiényl-3 cétone.

Tableau I.

		Solvant polaire.			Solvant non polaire.		
		λ_{max}			λ_{max}		
	Transition.	mμ.	eV.	log ε.	mμ.	eV.	log ε.
Benzophénone	$\pi - \pi^*$	250	4,97	4,3	250	4,97	4,3
	$n - \pi^*$	340	3,65	2,4	380 ([a])	3,26	1,6
Phényl-thiényl-3 cétone	$\pi - \pi^*$	257 ([b])	4,82	4,2	251	4,94	4,2
	$n - \pi^*$	329	3,77	2,3	351	3,53	2,0
Phényl-thiényl-2 cétone	$\pi - \pi^*$	263	4,71	4,1	256	4,83	4,1
		293 ([b])	4,23	4,1	286	4,35	4,0
	$n - \pi^*$	–	–	–	390 ([a])	3,18	1,7

([a]) Transition entre les niveaux zéro de vibration.
([b]) Une étude détaillée de l'absorption ultraviolette a été faite par Tundo ([2]).

La comparaison entre la valeur expérimentale du moment dipolaire déterminé selon Guggenheim ([3]) et la valeur calculée par composition vectorielle, permet d'évaluer la conformation des deux cétones.

Nous avons utilisé les dimensions du thiophène données par Wachters ([4]), celles de la benzophénone données par Me Clelland ([5]) et les valeurs de 0,54 D pour le moment dipolaire du thiophène et de 2,80 D pour le groupement benzoyle.

Le moment expérimental, à 20°C dans le cyclohexane est de 2,76 D, ce qui conduit à une configuration perpendiculaire du thiényle par rapport au plan du groupement carbonyle. La phénylthiényl-2 cétone qui a un

moment de 3,35 D est sensiblement plane (*fig.* 1), ce qui favorise la conjugaison de son système π.

Pour préciser la position du niveau triplet $n - \pi^*$ de la phényl-thiényl-2 cétone, nous avons effectué successivement la photoréduction comparée de cette cétone et de la benzophénone en solvant non polaire et en solvant polaire.

2. Photoréduction de la phényl-thiényl-2 cétone. — Nous avons choisi le toluène, puis le xylène et le mésitylène dont les énergies de liaison C—H du groupement méthyle sont inférieures de 0,21 et 0,43 eV environ [6] à celle du toluène.

Avec le toluène et le xylène, il n'y a pas de photoréduction apparente de la phényl-thiényl-2 cétone bien que la valeur 3,18 eV du premier niveau

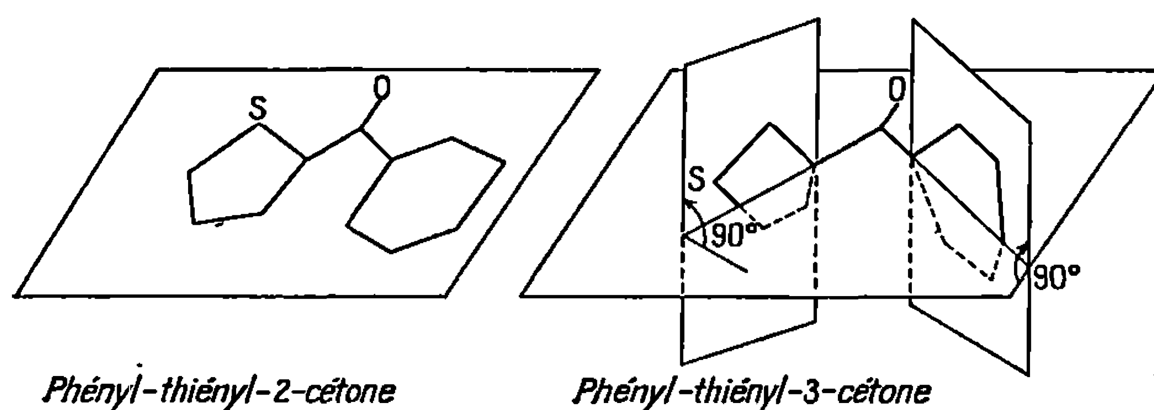


Fig. 1.

singulet $S_1 (n - \pi^*)$ soit suffisante selon Porter [7] pour provoquer la rupture homolytique d'une liaison C—H du groupement méthyle du toluène. Donc le niveau $S_1 (n - \pi^*)$ ne participe pas directement à la photoréduction.

Par contre, on obtient un résultat avec le mésitylène. Le niveau triplet $T_1 (n - \pi^*)$ qui est responsable de la photoréduction est donc inférieur au plus de 0,43 eV au niveau $T_1 (n - \pi^*)$ de la benzophénone. Il est donc situé à 2,55 eV environ.

Tableau II.

Solvant.		Φ.	Réactivité comparée.
Isopropanol	Phényl-thiényl-2 cétone	0,17	0,14
	Benzophénone	1,23	
Mésitylène	Phényl-thiényl-2 cétone	0,06	0,15
Toluène	Benzophénone	0,40	

Nous avons ensuite effectué des irradiations dans l'isopropanol et le mésitylène; les échantillons de benzophénone et de phényl-thiényl-2 cétone de concentration 1 M sont irradiés en parallèle dans des cuves de quartz de 1 cm à 25°C. La source est une lampe « Hanau Q 1200 », de puissance 900 W,

non focalisée. L'intensité d'irradiation au niveau de la cuve est de $3,8.10^{17}$ quanta.mn^{-1}.cm^{-2}. Le rendement quantique Φ en cétone disparue est mesuré selon la méthode de Parker ([8]).

Les réactivités comparées de la phényl-thiényl-2 cétone et de la benzophénone sont identiques dans le mésitylène et dans l'isopropanol (tableau II). Ceci pourrait être considéré comme un indice d'une similitude des états excités mis en jeu en milieu polaire et non polaire. Cette hypothèse mériterait d'être approfondie.

3. Diagramme énergétique. — Le calcul des grandeurs moléculaires de la phényl-thiényl-2 cétone est effectué selon Parr-Pariser ([9]). L'inté-

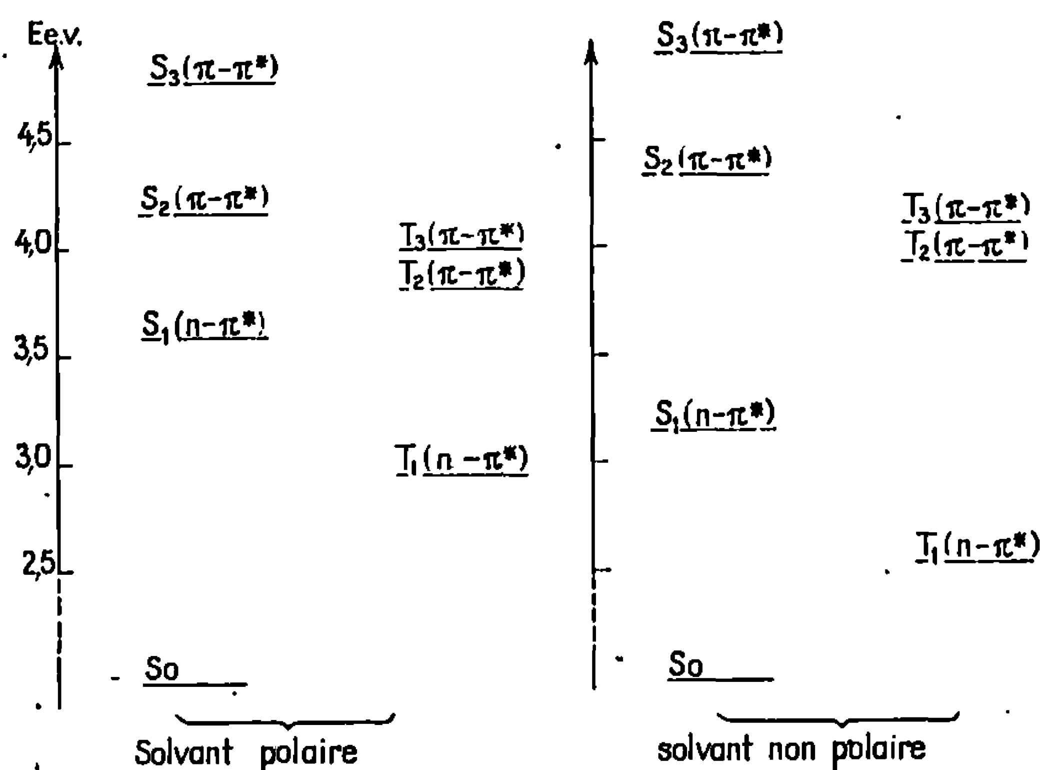


Fig. 2.

grale de résonance du groupement carbonyle est ajustée sur les valeurs expérimentales de la première transition π — π* et du moment dipolaire. On obtient alors la différence d'énergie ΔE entre le triplet π — π* et le singulet correspondant,

$$\Delta E_{S-T} = 2 K_{ij},$$

où

$$K_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\, \Phi_j(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_j(1)\, \Phi_i(2) \right\rangle$$

est l'intégrale moléculaire d'échange entre les électrons 1 et 2, distants de r_{12} dans les orbitales moléculaires Φ_i et Φ_j.

Les résultats expérimentaux et le calcul nous permettent de dresser le diagramme énergétique de la phényl-thiényl-2 cétone (*fig.* 2). Celui de la phényl-thiényl-3 cétone est analogue à celui de la benzophénone ([7]).

Conclusion. — L'étude stéréochimique des phényl-thiényl cétones et la photoréduction comparée de la phényl-thiényl-2 cétone à celle de la

benzophénone, nous ont permis de préciser la nature de l'état énergétique responsable de la photoréduction. Le triplet $n - \pi^*$ de la phényl-thiényl-2 cétone est situé à 2,55 eV environ. Une étude ultérieure nous permettra de comparer la réactivité de ces trois cétones.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) R. BRAINLEY et J. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 56.
(2) A. MANGINI et A. TUNDO, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 694.
(3) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 573.
(4) A. J. H. WACHTERS et D. W. DAVIES, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2841.
(5) B. J. MC CLELLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 2073.
(6) T. L. COTTRELL, *The strenghts of chemical bonds*, 2e éd., Butterworths, London, 1958.
(7) A. BECKETT et G. PORTER, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 2039.
(8) C. G. HATEHARD et C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, 1956, p. 518.
(9) R. G. PARR, *The quantum theory of molecular electronic structure*, W. A. Benjamin, New York, 1963, p. 247.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Grenoble,*
B. P. no 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la transformation de phases du monoxyde de plomb.* Note (*) de MM. **Roger Coussaert**, **Jean-Marie Leroy**, **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

La transformation de la phase α en phase β du monoxyde de plomb a été étudiée du point de vue structural et cinétique, elle s'accompagne d'une diminution de volume de 1,25 Å³ soit une variation relative de 3,1 %. La cinétique de la transformation est du premier ordre avec une énergie d'activation E = 69 kcal.mole⁻¹.

Le monoxyde de plomb PbO se présente sous deux variétés cristallines [1] :

— PbO (α) : phase tétragonale, forme de basse température;

— PbO (β) : phase orthorhombique, forme de haute température.

La première partie de cette étude par diffraction X à haute température [2] concerne l'évolution des paramètres en fonction de la température. Les mesures sont effectuées sous atmosphère d'azote sec et désoxygéné. La température de 490°C habituellement indiquée comme point de transformation [4] n'est, en fait, que la température de début de transformation comme le montre la figure 1 : le passage de la forme α à la forme β n'étant total qu'à 600°C pour une montée linéaire en température de 25°/h [5]. Les mesures de paramètres, effectuées sur les raies 110 et 002 pour PbO (α) et 200, 002 et 111 pour PbO (β) sont rassemblées dans le tableau I. Le volume V relatif à un groupement formulaire PbO est calculé pour chaque température. La figure 2 met en évidence une brusque

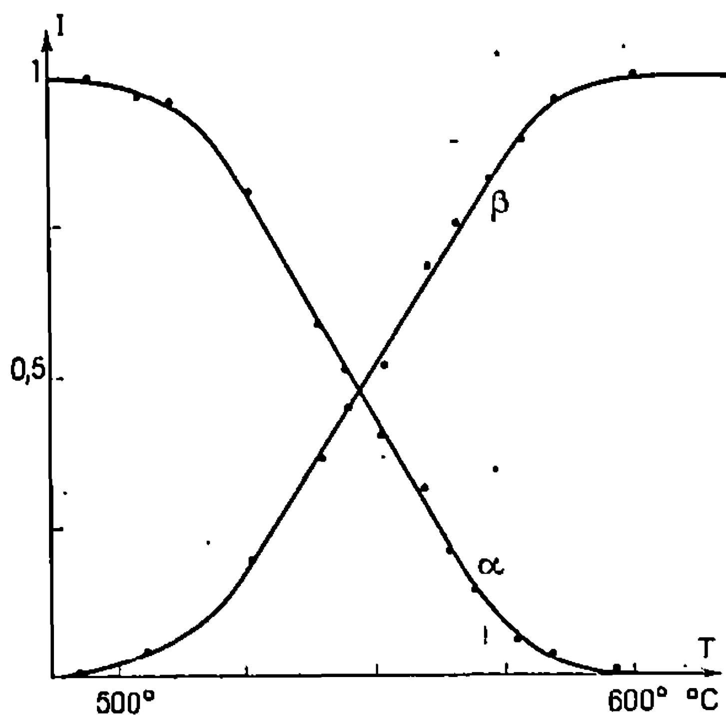


Fig. 1.

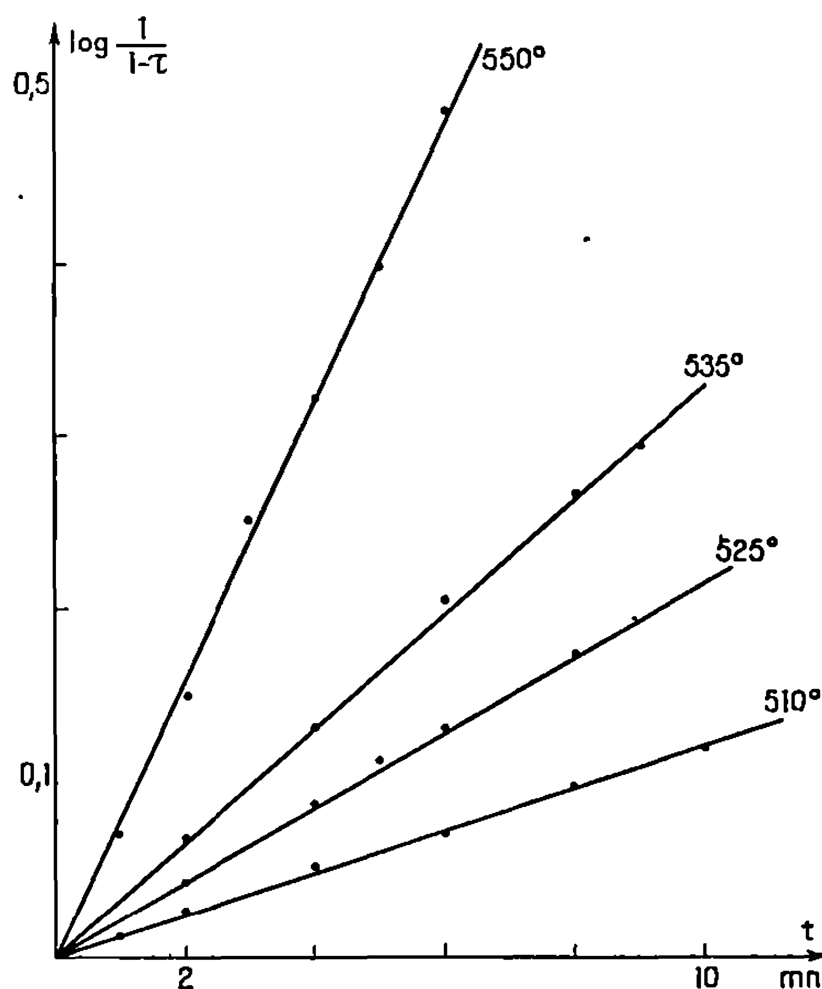


Fig. 3.

variation de volume lors de la transformation de phase avec une contraction de 1,25 ± 0,05 Å³ pour un groupement formulaire, soit une diminution relative de 3,1 ± 0,1 %.

La seconde partie de ce travail concerne la cinétique de la transformation. L'évolution des diagrammes X en fonction du temps, à température constante, permet d'atteindre avec une assez bonne précision, le degré d'avancement de la transformation. L'étude est effectuée à quatre températures différentes : 510, 525, 535 et 550°C. Si N est le nombre de molécules de PbO (α) au temps t, N_0 au temps t_0, le taux d'avancement de la transformation peut s'exprimer $\tau = 1 - (N/N_0)$. La valeur du rapport N/N_0 est obtenue par mesure d'intensité sur la raie 101 de PbO (α).

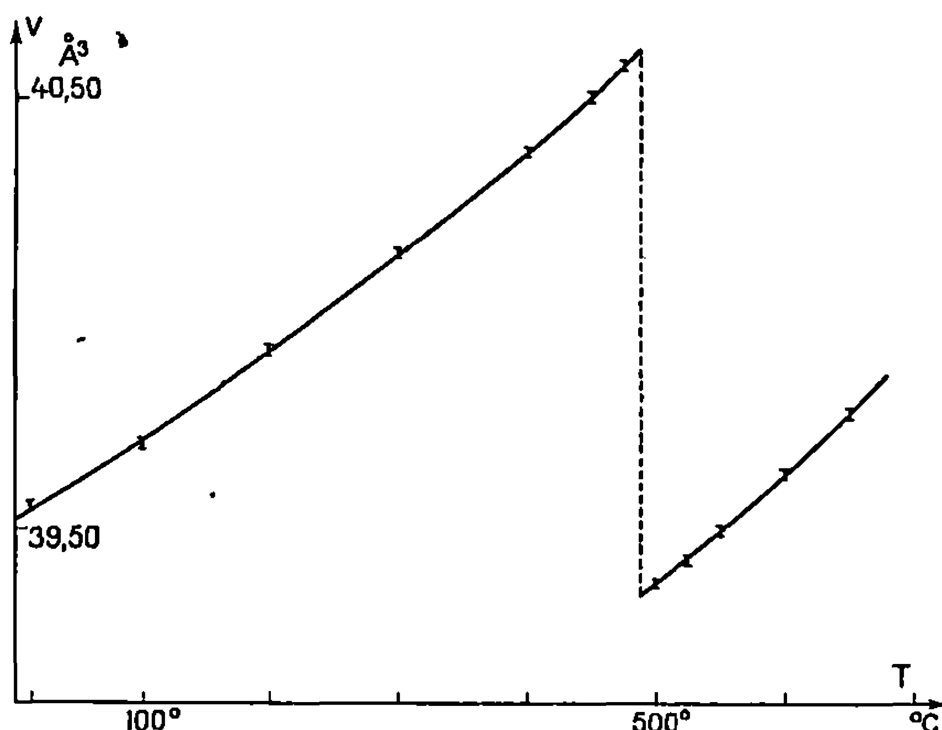


Fig. 2.

En effet, les analyses chimiques effectuées sur des mélanges trempés à des temps t différents montrent que dans le cas opératoire et à la précision recherchée, il est possible d'assimiler le rapport des hauteurs de pic à N/N_0. Les résultats sont contrôlés sur la raie 111 de PbO (β). Les courbes $\log[1/(1-\tau)] = f(t)$ sont des droites (*fig.* 3) dans le domaine de température envisagé, ce qui implique que l'ordre cinétique de la transformation est 1.

TABLEAU I.

	PbO (α).		PbO (β).			
T (°C).	a (Å).	c (Å).	a (Å).	b (Å).	c (Å).	T (°C).
↓ 20	3,970 ± 0,001	5,019 ± 0,001	±0,001	±0,001	±0,001	
↓ 100	3,974	5,027				
200	3,981	5,037	5,513	4,880	5,912	650
300	3,987	5,049	5,510	4,867	5,909	600
400	3,995	5,060	5,507	4,857	5,906	550
450	3,998	5,067	5,505	4,852	5,904	525
475	4,000	5,069	5,503	4,848	5,903	500 ↑
490	4,002	5,073	5,502	4,846	5,902	490 ↑

La courbe log k en fonction de $1/T$ est une droite conformément à l'expression d'Arrhenius. Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence, obtenues graphiquement, sont respectivement $Z = 6{,}4 \cdot 10^{15}$ et $E = 69$ kcal.mole^{-1}. La constante de vitesse de la transformation peut être représentée dans le domaine de température envisagé par l'expression

$$k = 6{,}4 \cdot 10^{15}\, e^{-\frac{34500}{T}}\, s^{-1}.$$

En résumé, l'étude cristallographique, en fonction de la température, de la transformation de la phase α en phase β du monoxyde de plomb a permis de déterminer la variation des paramètres et la diminution de volume à la transition : $1{,}25 \pm 0{,}05$ Å^3 pour un groupement formulaire. Du point de vue cinétique, la transformation admet l'ordre 1 avec une énergie d'activation $E = 69$ kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 18 mars 1968.

(1) T. Katz et R. Faivre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949.
(2) Swanson et Fuyat, *N. B. S. Circular*, 539, II, 1953, p. 30.
(3) J. M. Leroy, D. Thomas, J. Tudo et G. Tridot, *Chim. anal.*, 49, n° 8, 1967, p. 415.
(4) Cohen et Addink, *Z. Phys. Chim.*, 168, A, 1934, p. 5188.
(5) R. Coussaert, J. M. Leroy, D. Thomas et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3105.

(*Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences de Lille, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,* B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention des trisulfures* MS_3 *par réaction entre soufre et trithiocarbonate de strontium ou de baryum.* Note (*) de

MM. ÉTIENNE PHILIPPOT et MAURICE MAURIN, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions entre trithiocarbonate de baryum ou de strontium et soufre fondu conduisent aux trisulfures alcalino-terreux correspondants bien cristallisés. La décomposition thermique sous vide de ces derniers est précisée.

A notre connaissance les réactions entre soufre fondu et trithiocarbonate de strontium ou de baryum n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude. Aussi nous avons entrepris l'étude systématique des systèmes $S—BaCS_3$ et $S—SrCS_3$.

Les trithiocarbonates de départ sont préparés à un très bon degré de pureté selon les modes d'obtention déjà publiés [1]. Le soufre est utilisé sous forme de fleur de soufre.

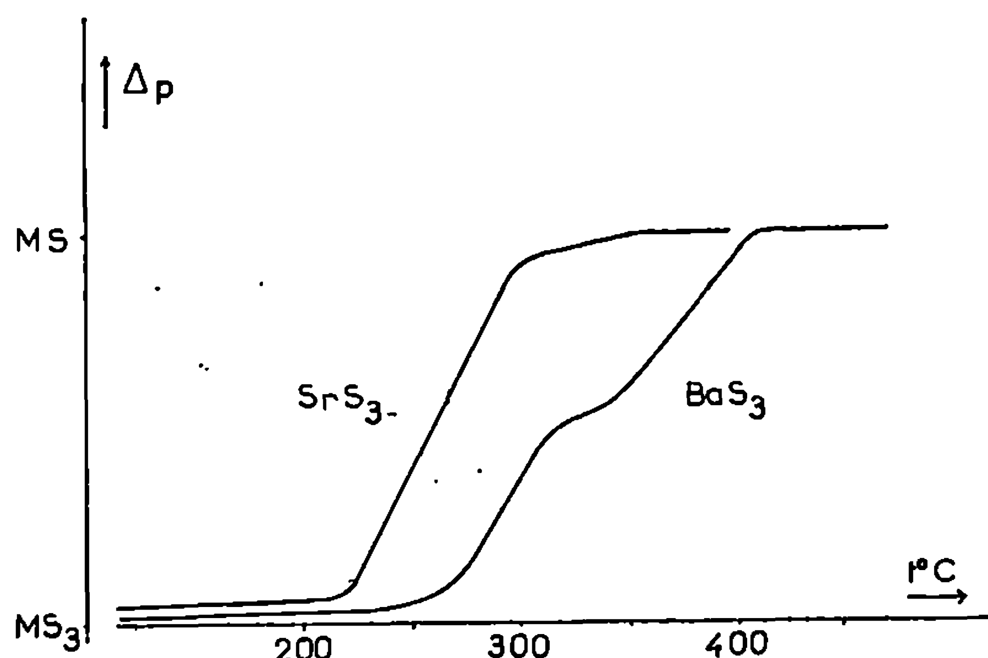
Nous avons constitué des mélanges de poudre des deux produits de départ, trithiocarbonate et soufre, pour diverses valeurs du rapport molaire $n = S/MCS_3$ depuis o jusqu'à 6.

Toutes les opérations sont effectuées en boîte à gants avec des précautions et suivant des méthodes déjà indiquées [2].

Les réactions des divers mélanges ainsi préparés sont étudiées dans des tubes scellés sous vide, dans un domaine de température allant de 200 à 260°C, et pour des durées de chauffe de l'ordre d'une semaine.

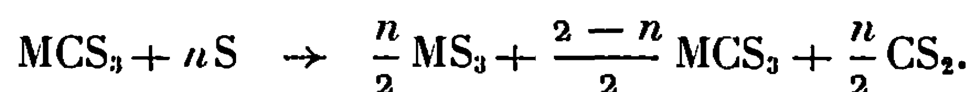
L'analyse radiocristallographique des produits obtenus permet de montrer que quelle que soit la composition globale du système envisagée, les débuts de réaction se situent respectivement à 200 et 220°C pour les trithiocarbonates de strontium et de baryum, c'est-à-dire bien au-dessous de leur température propre de décomposition thermique sous vide (250 et 280°C).

Comme le montre l'étude des diagrammes X obtenus, cette réaction conduit à la formation du trisulfure alcalino-terreux correspondant. Pour des valeurs de n comprises entre o et 2, trithiocarbonate et trisulfures sont les seules phases cristallines présentes dans les produits de la réaction. Leurs proportions respectives ont été déterminées par analyse radiocristallographique quantitative par mesure de l'intensité des raies de diffraction caractéristiques de chacune des phases choisies dans un même domaine angulaire ($d = 3{,}353$ Å pour $SrCS_3$ et $d = 3{,}490$ Å pour SrS_3; $d = 3{,}229$ pour $BaCS_3$ et $d = 3{,}173$ Å pour BaS_3).



Ainsi l'ensemble de nos résultats permet de considérer les réactions suivantes pour les deux domaines possibles du rapport n :

Pour $0 < n < 2$: Le trithiocarbonate réagit partiellement avec le soufre pour conduire à la formation du trisulfure métallique correspondant et de sulfure de carbone selon la réaction



$$MCS_3 + nS \rightarrow \frac{n}{2} MS_3 + \frac{2-n}{2} MCS_3 + \frac{n}{2} CS_2.$$

Pour $2 < n < 6$: Le trithiocarbonate réagit complètement avec le soufre pour conduire à la formation du trisulfure métallique correspondant et de sulfure de carbone selon la réaction



$$MCS_3 + nS \rightarrow MS_3 + (n-2)\,S + CS_2.$$

Cette étude fournit une méthode originale de préparation des trisulfures alcalino-terreux de grande pureté. Il suffit de mettre en jeu la réaction



$$MCS_3 + 2\,S \rightarrow MS_3 + CS_2.$$

Nous l'avons plus particulièrement utilisée pour le sel de strontium afin de comparer le trisulfure obtenu à celui signalé dernièrement par Lutz ([3]). Ce dernier a pu préparer par synthèse directe entre sulfure neutre et soufre deux formes cristallisées A et B du trisulfure de strontium. Notre méthode conduit à la forme B dont le diagramme Debye-Scherrer est en parfait accord avec le sien.

Les trisulfures étant obtenus en tube scellés sous vide à des températures relativement élevées, il nous a paru nécessaire de connaître leur comportement thermique sous vide. L'étude a été conduite sous un vide dynamique de 10^{-4} mm de mercure à l'aide d'une thermobalance « Ugine-Eyraud ». Nous travaillons avec un régime de chauffe de 10°C/h sur des masses d'échantillon correspondant à la millimole.

La figure donne l'allure des courbes obtenues. On voit que les trisulfures de strontium et de baryum demeurent stables respectivement jusqu'aux

températures de 220 et 250°C. Ils subissent ensuite une décomposition progressive terminée pour chacun d'eux respectivement à 320 et 400°C.

Analyse radiocristallographique et variation pondérale confirment que le produit final est du sulfure neutre, MS. La réaction globale de dégradation est donc



$$MS_3 \rightarrow MS + 2S.$$

Pour le trisulfure de baryum les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent dans leur partie intermédiaire un point d'inflexion particulièrement net.

Nous avons procédé à des essais de décomposition thermique sous vide en régime isotherme pour des températures très légèrement inférieures à celle de ce point d'inflexion des courbes d'analyse thermogravimétrique. Le trisulfure de baryum peut conduire ainsi à une phase cristalline nouvelle. L'analyse chimique (teneur en baryum déterminée par gravimétrie du sulfate) et la variation pondérale permettent de lui attribuer la formule BaS_2 Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques de son diagramme de diffraction X.

d.	I_r.	*d.*	I_r.	*d.*	I_r.
3,948.....	60	2,360.....	50	2,052.....	30
3,348.....	100	2,336.....	75	1,883.....	40
3,287.....	55	2,302.....	60	1,766.....	30
2,576.....	45	2,274.....	55	1,662.....	15
2,520.....	40	2,116.....	70		

Robinson et Scott (4) avaient déjà décelé la formation d'un tel disulfure par analyse thermique du binaire sulfure neutre de baryum-soufre.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) E. PHILIPPOT et M. MAURIN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1290.

(2) M. MAURIN et M. RIBES, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1876.

(3) LUTZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 342, nos 3-4, 1966, p. 151-155.

(4) ROBINSON et SCOTT, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 693.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et la réactivité des organocadmiens et des organozinciques α-éthoxylés.* Note (*) de M. **Claude Bernardon**, Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, transmise par M. Henri Normant.

Les organocadmiens et les organozinciques α-éthoxylés ont été préparés à partir des organomagnésiens correspondants. Ils s'avèrent toutefois beaucoup plus stables que les organomagnésiens. D'autre part, la réactivité des organocadmiens est généralement supérieure à celle des organozinciques, du moins dans les conditions opératoires imposées.

La préparation des organocadmiens et des organozinciques gem-alcoxylés à fonction éther s'effectue suivant la méthode habituelle d'échange entre l'organomagnésien Cl—Mg—CH_2—O—Et et un halogénure de cadmium ou de zinc suivant la réaction



$$2(\text{Cl—Mg—GH}_2\text{—O—Et}) + \text{MX}_2 \rightarrow \text{M(CH}_2\text{—O—Et)}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{MgX}_2.$$

La réaction à lieu dans le THF en employant CdI_2 pour l'organocadmien; ZnI_2, $ZnBr_2$ ou $ZnCl_2$ pour l'organozincique. L'échange s'effectue à une température de — 10 à — 15°C de façon à éviter la décomposition de l'organomagnésien; celui-ci n'étant stable qu'à une température inférieure à — 5°C (1).

Le test de Gilman permet de suivre cette transformation en mettant en évidence la disparition de l'organomagnésien.

Les réactifs, accompagnés des halogénures de magnésium, sont condensés avec quelques composés carbonylés.

Préparation de l'organocadmien et de l'organozincique α-éthoxylé. — L'organomagnésien Cl—Mg—CH_2—O—Et a été récemment mis en évidence par Normant et Crisan (2). Sa préparation et son étude sont effectuées : dans le THF par Castro (3), dans le méthylal par Teager et coll. (4).

Nous l'avons préparé dans le THF en employant du magnésium en tournures fines amalgamé par $HgCl_2$ et à une température de — 10 à — 15°C, selon la technique de Normant et Castro (5). Dans le milieu précédent, à cette même température, on ajoute de l'iodure de cadmium préalablement porté 15 mn à 130°C, puis refroidi fortement dans un récipient fermé. L'addition dans le mélange réactionnel s'effectue le plus rapidement possible de façon à éviter la fixation d'eau par CdI_2. Environ

Réactivité de l'organocadmien et de l'organozincique vis-à-vis de composés carbonylés.

Réactif.	Produit obtenu.	Rdt org. Cd (%).	Rdt org. Zn (%).
$Et—CO—Et$	$Et—C(Et)(OH)—CH_2—O—Et$	5	0,35
$CH_3—CO—n\text{-}C_6H_{13}$	$CH_3—C(OH)(CH_2—O—Et)—n\text{-}C_6H_{13}$	20	0
$C_6H_5—CO—CH_3$	$C_6H_5—C(CH_3)(OH)—CH_2—O—Et$	8,5	0
$C_6H_5—CHO$	$C_6H_5—CH(OH)—CH_2—O—Et$	98,5	70
$n\text{-}C_4H_9—CHO$	$n\text{-}C_4H_9—CH(OH)—CH_2—O—Et$	50	36
$n\text{-}C_4H_9—COCl$	$n\text{-}C_4H_9—CO—CH_2—O—Et$	55	60
$C_6H_5—COCl$	$C_6H_5—CO—CH_2—O—Et$	13	1
$CH_3—CO—CO—CH_3$	$CH_3—CO—C(CH_3)(OH)—CH_2—O—Et$	60	53
$Et—O—CO—CO—O—Et$	$Et—O—CO—C(OH)(CH_2—O—Et)—CH_2—O—Et$	70	12

30 mn après l'introduction de l'halogénure de cadmium, il apparaît un précipité indiquant le début de la réaction



$$2(Cl—Mg—CH_2—O—Et) + CdI_2 \rightarrow Cd(CH_2—O—Et)_2\,(^6) + MgI_2 + MgCl_2.$$

La transformation est suivie grâce au test de Gilman utilisant de la cétone de Michler dissoute dans du toluène refroidi à — 15°C. Environ 6 h

après l'addition de CdI_2, le test de Gilman n'indique plus de présence d'organomagnésien. Des essais ont été effectués avec $CdCl_2$ et $CdBr_2$. Ceux-ci ont toujours donné un test de Gilman indiquant la présence de l'organomagnésien, les halogénures de cadmium restant toujours inattaqués dans le fond du ballon, même après 48 h à — 15°C.

L'organozincique s'obtient par la même méthode; la seule différence étant la possibilité d'utiliser indifféremment les chlorures, bromures ou iodures de zinc pour la réaction



$$2\,(Cl—Mg—CH_2—O—Et) + ZnX_2 \rightarrow Zn(CH_2—O—Et)_2\ (^6) + MgCl_2 + MgX_2.$$

Signalons seulement qu'avec ZnI_2, la réaction, plus rapide, est totale au bout de 3 h.

Cet organocadmien et cet organozincique s'oxydent rapidement à l'air. Leur dosage peut cependant s'effectuer par iodométrie. Ils s'avèrent beaucoup plus stables que l'organomagnésien; c'est ainsi que même à la température d'ébullition du THF on ne constate aucune décomposition notable, comme on peut le vérifier par dosage.

Sur les cétones, aldéhydes et fonctions carbonylées, les réactions sont effectuées à une température de 40°C en laissant 1 h en contact après l'addition des réactifs.

Pour les chlorures d'acide, nous avons utilisé une température de 0°C et un temps de réaction de 3 h de façon à éviter la réaction du chlorure d'acide sur le THF.

Les rendements sont calculés à partir des réactifs carbonylés, ceux-ci étant en défaut de 20 % par rapport à l'organométallique.

Les solutions, hydrolysées par du chlorure d'ammonium à 20 %, sont extraites par l'éther après neutralisation. Les produits obtenus sont fractionnés. Les différentes fractions sont ensuite étudiées en chromatographie en phase gazeuse.

CONCLUSIONS. — 1° L'organocadmien et l'organozincique ainsi préparés s'avèrent, par leur grande stabilité, d'un emploi plus facile que l'organomagnésien.

2° Contrairement aux résultats acquis des organocadmiens et des organozinciques usuels simples, l'organocadmien $Cd(CH_2—O—Et)_2$ possède une réactivité supérieure à celle de l'organozincique $Zn(CH_2—O—Et)_2$, dans les conditions opératoires que nous utilisons. Des travaux sont en cours pour déterminer si cette inversion de réactivité provient de la structure des organométalliques α-éthoxylés ou des conditions opératoires qui ne sont pas ici celles utilisées habituellement.

3° Ces réactifs permettent en outre une synthèse simple de composés difficilement accessibles autrement; en particulier, à partir des α-dicétones et des esters de l'acide oxalique.

Nous poursuivons l'étude de ces organocadmiens et zinciques en vue de les isoler à l'état pur et d'examiner les aspects de leur réactivité nucléophile et électrophile; notamment l'influence du solvant et des halogénures métalliques présents dans ces composés.

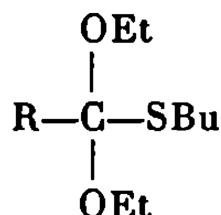
(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) B. CASTRO, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1878.
(2) H. NORMANT et B. CRISAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 199 et 459-463.
(3) B. CASTRO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1533.
(4) E. TAEGER et coll., *J. Prakt. Chem.*, 19 (4), 1963, p. 37 et 28 (4), 1965, p. 1-13.
(5) H. NORMANT et B. CASTRO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115.
(6) En faisant toute réserve quant à la structure réelle de tous ces organométalliques.

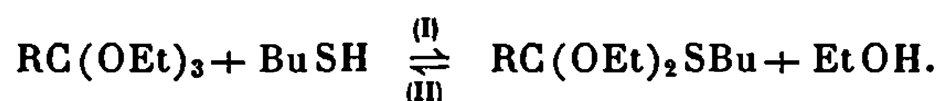
(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne*
et *Institut Universitaire de Technologie, Département Chimie,*
B. P. n° 23, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de composés thioalcoxy à structure trivalente mixte.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas** et **Daniel Olschwang**, transmise par M. Henri Normant.

En présence de chlorure d'aluminium, la réaction d'échange d'un thiol avec un orthoester donne des composés monothiogemdialcoxy dérivant d'une nouvelle fonction trivalente mixte du type



Parmi les structures trivalentes mixtes R—C(X)(Z)—Y, seuls les dérivés dialcoxyamino (X = Y = O, Z = N) ont été bien décrits [(1), (2)]. L'objet de cette Note concerne la préparation de composés thiogemdialcoxy (X = Y = O, Z = S). Ils ont été obtenus par une réaction d'échange entre un orthoester et un thiol :



Alors que ce type de déplacement d'équilibre suivant (II) est une synthèse commode d'orthoformiates (3), la réaction inverse (I) était déclarée impossible par Meerwein, au-delà du premier terme (4).

Il convient en effet de choisir un catalyseur qui ne détruise pas les composés intervenant dans l'équilibre, sensibles en particulier aux acides protoniques (5). Parmi tous ceux qui ont été utilisés (HCl, BF_3, $BF_3—Et_2O$, NH_4Cl, $CH_3—C_6H_4—p\text{-}SO_3H$) le chlorure d'aluminium nous a donné les meilleurs résultats.

Par ailleurs, nous avons employé le butylthiol dont le point d'ébullition, suffisamment élevé, permet à l'alcool formé d'être éliminé par distillation continue.

De cette façon, nous avons isolé et identifié les composés figurés dans le tableau I, en utilisant des quantités voisines d'orthoester et de thiol, et en éliminant le chlorure d'aluminium, avant la distillation finale, par précipitation dans l'acétate d'éthyle.

Remarques :

— L'orthoester aromatique a été préparé par action du méthylate de sodium sur l'α, α, α-trichlorotoluène en solution méthanolique (7);

TABLEAU I.

	Rdt (%).	Éb (°C/mm Hg).	n_D^t.	I. R. (cm^{-1}) de 670 à 720 et de 980 à 1150.	R. M. N	δ(10^{-6})/T. M. S.
$H—C(OC_2H_5)_2(SC_4H_9)$	80 (6)	62/0,1	1,4460/26	715, 990, 1050, 1110, 1135, 1150	$—C(O—CH_2—\underline{CH_3})_2$	1,15
					$—C—S—\underline{CH_2}—C_3H_7$	2,5
					$—C(O—\underline{CH_2}—CH_3)_2$	3,55
					$—C—\underline{H}$	5,55
$CH_3—C(OC_2H_5)_2(SC_4H_9)$	65	56/0,1	1,4535/20	715, 1045, 1075, 1100, 1125, 1140	$—C(O—CH_2—\underline{CH_3})_2$	1,15
					$—C—\underline{CH_3}$	1,6
					$—C—S—\underline{CH_2}—C_3H_7$	2,42
					$—C(O—\underline{CH_2}—CH_3)_2$	3,55
$C_6H_5—C(OCH_3)_2(SC_4H_9)$	35	60/10^{-4}	1,5195/22	685, 698, 750, 980, 1015, 1065, 1040	$—C—S—\underline{CH_2}—C_3H_7$	2
					$—C(O—\underline{CH_3})_2$	3,18
					$—C—\underline{C_6H_5}$	7,2 à 7,7

— le rendement est calculé par rapport à la quantité de thiol initiale;

— la structure des composés a été établie et leur pureté vérifiée par analyse C, H, N, S ainsi que par spectrographie infrarouge (absence de bandes ester et alcool).

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) H. BRECHBÜHLER, H. BUCHI, E. HATZ, J. SCHREIBER et A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1746.

(2) C. FEUGEAS, D. OLSCHWANG et M. CHATZOPOULOS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 113.

(3) W. E. MOCHEL, C. L. AGRE et W. E. HANFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2268.

(4) HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 4e éd., Georg Thieme, Stuttgart, 1965, VI, 3, p. 309.

(5) S. M. MC ELVAIN, *Chem. Rev.*, 45, 1949, p. 453.

(6) Sans catalyseur.

(7) S. M. MC ELVAIN et J. T. VENERABLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1664.

(Laboratoire de Synthèse organique B,
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse du bromo-1 adamantane dans des mélanges éthanol/eau.* Note (*) de MM. **Jean Delhoste**, **Gérard Lamaty** et Mlle **Pauline Pajanacci**, transmise par M. Max Mousseron.

La réactivité du bromo-1 adamantane dans des milieux éthanol/eau a été mesurée; elle se révèle plus sensible aux variations de solvant que celle de composés régissant par un mécanisme monomoléculaire. Ce comportement a été relié à une plus grande dispersion des charges dans l'état de transition.

L'interprétation des résultats des solvolyses des halogénures d'alcoyle est rendue difficile par suite de l'action simultanée du solvant sur les deux pôles électriques du substrat; il est alors mal aisé d'apprécier l'importance relative des effets électrophile et nucléophile.

Les halogénures tertiaires polycycliques « tête de pont » sont les seuls composés où l'intervention nucléophile du solvant ne peut avoir lieu du fait de leur géométrie. Ils se révèlent cependant trop peu réactifs (1) pour faire l'objet de mesures cinétiques précises et pour ainsi servir d'étalon pour les autres composés.

Les études préliminaires sur le bromo-1 adamantane ont montré que ce composé ne présentait pas cet inconvénient [(2), (3)]. Sa réactivité est en effet intermédiaire entre celle du bromure de tertiobutyle et celle du bromo-1 bicyclo-(2.2.2) octane. Une interprétation de ce phénomène a été récemment proposée (4).

Néanmoins, aucune étude systématique des effets de solvant n'a été faite sur ce produit et il nous a semblé intéressant de l'entreprendre. Nous avons, dans un premier travail, utilisé des mélanges d'éthanol et d'eau, milieux les plus classiques, sinon les meilleurs. Nous en présentons les résultats dans le tableau I.

Nous avons tout d'abord comparé les variations de réactivité, avec le changement de la teneur en eau du solvant, du bromo-1 adamantane à celles de composés classiques qui se solvolysent suivant des mécanismes S_{N1} et S_{N2} (5). L'ensemble de ces composés se répartit en trois groupes (par ordre sensibilité au changement du solvant) : *a.* groupe où existe une intervention nucléophile du solvant (CH_3Br, $(CH_3)_2CHBr$); *b.* groupe S_{N1} ($(CH_3)_3CBr$, $ØCHBrCH_3$), *c*; le bromo-1 adamantane lui-même. Le rapport k_{60}/k_{20} (constantes de vitesse pour les milieux à 60 et 20 % d'eau) y prend trois ordres de grandeur différents; il est ainsi de 13,4 pour $(CH_3)_2CHBr$, de 86 pour $(CH_3)_3CBr$ et de 282 pour le bromo-1 adamantane.

Aucune relation linéaire n'est respectée si l'on porte sur un graphique $\log k$ en fonction de $\log[H_2O]$; la loi semi-quantitative considérant le solvant comme un réactif ne saurait donc s'appliquer ici avec précision (6).

TABLEAU I.

% EtOH ([a]).	Température (°C).	$10^5 k$ (s^{-1}).	$\Delta H^{\neq}$ ([b]).	$\Delta S^{\neq}$ ([b]).	$\Delta G^{\neq}$ ([b]).
40	25	12,1	23,0	0	23
	35	39,4			
	50	261 ([c])			
50 ([d])	25	2,86 ([c])	21,4	— 8	24
	35	8,60			
	50	50,0			
60	25	0,652 ([c])	23,2	— 5	25
	35	2,15			
	50	14,5			
70	25	0,201 ([c])	22,5	—10	25
	50	4,04			
	70	32,3			
80 ([c])	25	0,0438 ([e])	22,6	—12	26
	50	0,925			
	70	9,0			
90	25	–	27,6	— 2	28
	50	0,079 ([c])			
	80	3,5			
	100	29,0			

([a]) % EtOH signifie : x ml d'éthanol + $(100 - x)$ ml d'eau à 25°C.

([b]) $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta G^{\neq}$ sont exprimés en kcal/mole et $\Delta S^{\neq}$ en cal/°C.mole.

([c]) A 25°C, on trouve deux résultats différents dans la littérature [([2]), ([3])]. Notre détermination à 70°C recoupe les résultats de P. von R. Schleyer et R. D. Nicholas ([2]) que nous avons adoptés.

([d]) Valeurs en bon accord avec celles de R. C. Fort et P. von R. Schleyer ([1]) : $\Delta H^{\neq}_{25} = 21,4$ kcal/mole, $\Delta S^{\neq}_{25} = -7,8$ cal/°C.mole, $k_{35,8} = 1,04.10^{-4}\,s^{-1}$.

([e]) Valeurs calculées.

Néanmoins, pour des variations de solvant plus limitées (où la solvatation spécifique change moins) de 10 à 30 % en eau, la pente est de 3 pour le bromo-1 adamantane contre 2 pour les composés réagissant suivant un mécanisme S_{N1}. Dans le passage à l'état de transition le bromo-1 adamantane capterait donc une molécule supplémentaire d'eau.

Si l'on admet que le complexe activé du bromo-1 adamantane ressemble davantage au carbonium que celui du bromure de tertiobutyle, cette plus forte sensibilité à l'eau peut alors facilement s'expliquer. A des charges plus fortement développées vont correspondre : *a.* une influence plus marquée de la variation de la constante diélectrique (liée à la teneur en eau); *b.* un plus grand nombre de molécules de solvant associées.

Deux points soutiennent cette hypothèse :

a. les différences d'entropie relevées pour le bromo-1 adamantane sont plus faibles en valeur algébrique que celles calculées pour les autres

composés. Ce n'est qu'une association plus importante des molécules du solvant qui peut expliquer cette perte plus élevée du degré de liberté;

b. le carbonium du bromo-1 adamantane est tendu; le passage à cet état va demander une énergie supérieure à celles requises pour les autres halogénures; l'hypothèse de Hammond suggère que le complexe activé est alors plus proche du carbonium dans ce cas que dans les autres ([7]).

(*) Séance du 8 avril 1968.

([1]) R. C. Fort et P. von R. Schleyer, *Bridgehead Reactiviiy*, dans H. Hart et G. J. Karabatsos, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New-York, 1, 1966, p. 284.

([2]) P. von R. Schleyer et R. D. Nicholas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2700.

([3]) H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz et K. Wulff, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 226.

([4]) G. J. Gleicher et P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 582.

([5]) A. H. Fainberg et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1902; P. D. Buckley et B. D. England, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 98; S. Winstein, E. Grunwald et H. W. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2700; M. L. Bird, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 255; M. Cocivera, *The role of solvant in solvolysis* (*Thèse*, Los Angeles, 1963, p. 23).

([6]) Dans le cas du bromo-1 adamantane, aucune trace d'adamantyl-éther n'a pu être mise en évidence ([2]). L'hypothèse « l'éthanol est aussi un réactif » ne peut donc être envisagée.

([7]) G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 334.

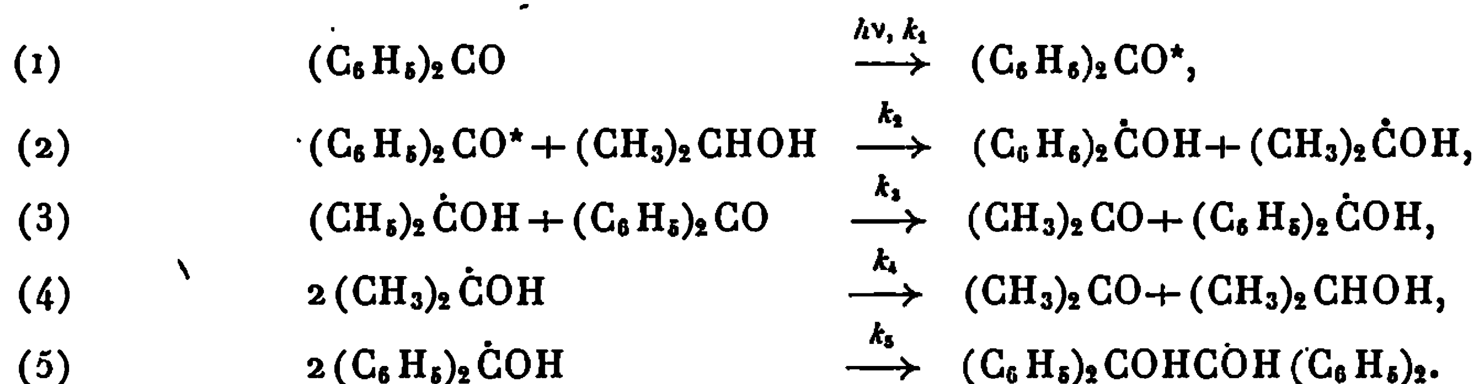
(*Laboratoire associé au C. N. R. S., Chimie organique physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivité photoréductrice comparée des phényl-thiényl-cétones et de la benzophénone.* Note (*) de MM. **Philippe Traynard** et **Jean-Pierre Blanchi**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les réactivités photoréductrices de la phényl-thiényl-3-cétone et de la phényl-thiényl-2-cétone dans l'isopropanol sont respectivement de 0,30 et 0,14 par rapport à la benzophénone prise comme référence. Le calcul de la charge de l'oxygène du groupement carbonyle donne une correspondance satisfaisante avec l'expérience.

1. Généralités. — Porter (1) a montré que la photoréduction de la benzophénone en solution dans l'isopropanol obéit au schéma cinétique suivant :



(1) $(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{h\nu,\, k_1} (C_6H_5)_2CO^*$,

(2) $(C_6H_5)_2CO^* + (CH_3)_2CHOH \xrightarrow{k_2} (C_6H_5)_2\dot{C}OH + (CH_3)_2\dot{C}OH$,

(3) $(CH_3)_2\dot{C}OH + (C_6H_5)_2CO \xrightarrow{k_3} (CH_3)_2CO + (C_6H_5)_2\dot{C}OH$,

(4) $2(CH_3)_2\dot{C}OH \xrightarrow{k_4} (CH_3)_2CO + (CH_3)_2CHOH$,

(5) $2(C_6H_5)_2\dot{C}OH \xrightarrow{k_5} (C_6H_5)_2COHCOH(C_6H_5)_2$.

La réaction (4) est pratiquement inexistante en solution concentrée (benzophénone 0,1 M).

Porter a suggéré, par ailleurs (2), un parallélisme entre la réactivité photoréductrice et la charge plus ou moins négative portée par l'oxygène du groupement carbonyle excité, ce qui conditionne la cinétique de la réaction (2).

La présence d'un hétéroatome qui perturbe la répartition des charges dans une molécule, peut en modifier sa réactivité Nous nous proposons de comparer la photoréduction de la phényl-thiényl-2-cétone et de la phényl-thiényl-3-cétone à celle de la benzophénone.

2. Résultats expérimentaux. — La source utilisée pour l'irradiation est une lampe « Hanau Q 1200 » à haute pression de mercure, de puissance 900 W. L'intensité maximale prise comme unité se trouve à 366 mμ (0,63 à 313 mμ, 0,37 à 302 mμ). Chaque cétone est irradiée en parallèle avec la benzophénone étalon. Les concentrations sont 0,25 M dans l'isopropanol, de telle sorte que chaque cétone absorbe la même énergie, la densité optique à 366 mμ étant supérieure à 1 ; de plus, à cette concentration, l'oxygène dissous est sans influence sur le résultat global d'une photoréduction. Les échantillons sont contenus dans des cuves

TABLEAU I.

Cétons irradiée. Solvant isopropanol.	Φ.	Réactivité comparée R.
Phényl-thiényl-3-cétone.......	0,25	0,30
Benzophénone...............	1,23	
Phényl-thiényl-2-cétone.......	0,17	0,14
Benzophénone...............	1,23	

en quartz de 1 cm. L'intensité d'irradiation au niveau des cuves est de $3{,}8.10^{17}$ quanta.$mn^{-1}.cm^{-2}$. Le rendement quantique Φ en cétone disparue est mesuré selon la méthode de Parker ([3]).

3. PRINCIPE ET CALCUL DES CHARGES PORTÉES PAR L'OXYGÈNE. — Nous avons montré dans une Communication précédente que la photoréduction des trois cétones pouvait, en première approximation, être considérée comme due au même état excité $T_1(n - \pi^*)$ ([4]). Dans cette hypothèse, nous pouvons donc les traiter toutes les trois par un calcul analogue.

Dans l'état fondamental la charge négative portée par l'oxygène est la somme de deux termes :

$$Q = q^\sigma + p^\pi.$$

La charge q^σ dépend de l'électronégativité des deux atomes en présence et de l'effet inductif des substituants. Le moment dipolaire de ceux-ci étant sensiblement le même (phényl : 0,3 et thiényl : 0,5 debye), ce dernier effet ne varie pas beaucoup en passant d'une cétone à l'autre. Il en résulte que, à l'état fondamental, les charges q^σ sont sensiblement identiques.

Dans l'état excité, les configurations électroniques étant les mêmes, les charges q^σ seront modifiées de façon sensiblement analogue. Il en résulte que l'étude théorique des charges q^{π^*} permettra un classement des trois cétones les unes par rapport aux autres.

Le calcul des grandeurs moléculaires est effectué selon la méthode de Pariser-Parr ([5]). L'intégrale de résonance du groupement carbonyle est ajustée sur les valeurs expérimentales du moment dipolaire de la cétone et sur sa première transition $\pi - \pi^*$.

Exprimons les charges de l'état excité $(n - \pi^*)$ en fonction des vecteurs propres de l'approximation LCAO-MO.

L'indice de liaison pour les n orbitales moléculaires occupées est

$$P_{pq} = 2\sum_{i=i}^{n} C_p^i C_q^i$$

La charge fondamentale portée par l'atome est

$$q_p = 1 - P_{pp} = 1 - 2\sum_{i=i}^{n} (C_p^i)^2.$$

La charge de l'état excité (n — π^*) s'exprime alors par

$$q_p^{n*} = 1 - P_{pp}^* = 1 - \left[2 \sum_{i=i}^{n} (C_p^i)^2 + (C_p^{n+1})^2 \right],$$

soit

$$q_p^{n*} = q_p - (C_p^{n+1})^2,$$

où C^{n+1} est le vecteur propre correspondant à la fonction propre de l'orbitale atomique de l'atome p, ici l'oxygène, dans la première orbitale moléculaire inoccupée de l'état fondamental.

4. Vérification expérimentale :

Tableau II.

Cétone.	Charge fondamentale q^π.	Coefficient $(C^{n+1})^2$.	Charge excitée $q^{\pi*}$.	Charge globale q^*.	Réactivité.
Benzophénone	—0,116	0,349	—0,465	$q^{\sigma*}$ — 0,465	1
Phényl-thiényl-3-cétone	—0,368	0,224	—0,590	$q^{\sigma*}$ — 0,590	0,30
Phényl-thiényl-2-cétone	—0,569	0,100	—0,667	$q^{\sigma*}$ — 0,667	0,14

Les résultats du tableau II mettent en évidence une correspondance entre la réactivité et la charge portée par l'oxygène à l'état excité. Lorsque la charge diminue, la réactivité photoréductrice décroît, ce qui vérifie l'hypothèse de Porter.

5. Cinétique comparée. — Du point de vue cinétique, le rôle principal est joué par la réaction d'arrachement de l'hydrogène au solvant. En supposant que la cinétique des réactions de terminaison soit similaire pour les cétones envisagées ici, la vitesse de la réaction est conditionnée par la constante de vitesse k_2.

Porter (1) a déterminé expérimentalement cette constante k_2 pour la benzophénone à 25°C, ainsi que la période τ de l'état triplet, (n — π^*) à cette température, en appliquant la formule

$$\tau = \frac{1}{k_2[\mathrm{RH}]},$$

où [RH] est la concentration du solvant.

Les résultats précédents nous permettent d'évaluer ces mêmes grandeurs pour les deux cétones isomères (tableau III).

Tableau III.

Cétone.	k_2 ($M^{-1}.s^{-1}$).	Sec.
Benzophénone	$1,28.10^6$	$6,0.10^{-8}$
Phényl-thiényl-3-cétone	$3,8 .10^5$	$2,1.10^{-7}$
Phényl-thiényl-2-cétone	$1,80.10^5$	$4,4.10^{-7}$

A 25°C, dans l'isopropanol, l'état excité de la phényl-thiényl-2-cétone de structure conjuguée ([4]) a une durée de vie sept fois plus grande que celui de la benzophénone.

Conclusion. — Nous avons comparé la photoréduction de la benzophénone, la phényl-thiényl-3-cétone et la phényl-thiényl-2-cétone dans l'isopropanol. L'expérience montre que la réactivité décroît de la benzophénone à la phényl-thiényl-2-cétone. Moyennant certaines approximations, le calcul de la charge, portée par l'oxygène du groupement carbonyle excité, recoupe, de façon satisfaisante les résultat expérimentaux.

(*) Séance du 25 mars 1968.

(1) A. Beckett et G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 2038.
(2) G. Porter et P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 1364.
(3) C. G. Hatelard et C. A. Parker., *Proc. Roy. Soc.*, A 235, 1956, p. 518.
(4) P. Traynard et J. P. Blanchi *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1492.
(5) R. G. Parr, *The quantum theory of molecular Electronic Structure*, W. A. Benjamin, New York, 1963, p. 247.

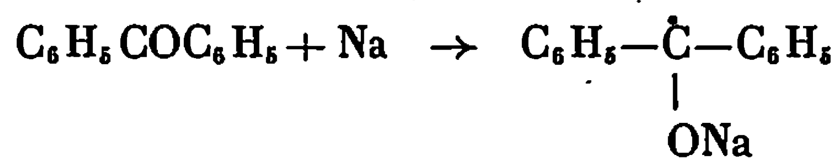
(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Grenoble, B. P. n° 22,
Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action des solutions de métal alcalin et de benzophénone dans le tétrahydrofuranne sur le graphite.* Note (*) de Mlle **Daria Ginderow** et M. **Ralph Setton**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les solutions de métal-cétyl obtenues à partir de la benzophénone et du sodium ou du potassium dans le tétrahydrofuranne réagissent avec le graphite et donnent des composés d'insertion du premier stage de formule Na (S) C_{64} et K (S)C_{72} où (S) désigne une molécule de tétrahydrofuranne. Les paramètres de la maille cristalline sont, respectivement, $c = 14{,}68$ Å et $a = 19{,}68$ Å; $c = 13{,}92$ Å et $a = 14{,}76$ Å. Les mesures de résonance paramagnétique électronique permettent de conclure que les atomes de métal sont presque entièrement ionisés.

L'insertion de métaux alcalins dans le graphite à partir de leurs solutions dans l'ammoniac liquide ou dans certaines amines est connue depuis les travaux de Rüdorff et Schulze [(1), (2)]. Plus récemment, Bonnetain et ses collaborateurs (3) ont réussi à obtenir l'insertion de métaux alcalins à partir des solutions de ces métaux dans le tétrahydrofuranne en présence d'hydrocarbures aromatiques polycondensés tels que le naphtalène. Les résultats positifs d'insertion que nous avons nous-mêmes obtenus avec les solutions de sodium ou de lithium dans l'hexaméthylphosphoramide (4) nous ont incités à essayer d'autres systèmes contenant des métaux alcalins dissous.

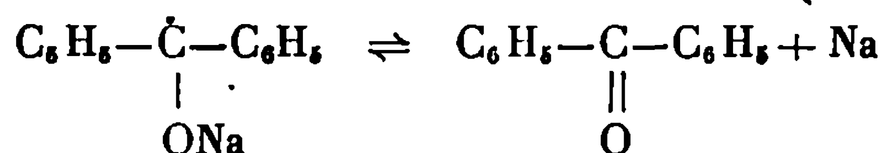
On sait, depuis les travaux de Schlenk (5), que les cétones non énolisables donnent, avec les métaux alcalins, des solutions paramagnétiques, intensément colorées en bleu et en violet, contenant un métal-cétyl; on a ainsi, avec la benzophénone :


$$C_6H_5COC_6H_5 + Na \rightarrow C_6H_5{-}\dot{C}(ONa){-}C_6H_5$$

Le métal alcalin est lié à la molécule de cétone, et le paramagnétisme des solutions n'est pas dû à la présence d'atomes de métal, mais plutôt à celle du radical libre métal-cétyl. Ces solutions sont, naturellement, très oxydables, aussi est-il indispensable de les manipuler en excluant totalement l'air ou la vapeur d'eau.

L'appareil que nous avons utilisé permet de préparer la solution de métal-cétyl à l'abri de l'air, puis de filtrer cette solution sur le graphite en séparant l'excès de métal alcalin non dissous. La réaction avec le graphite est très lente (environ 60 h), même lorsque la granulométrie du

graphite est fine (< 50 μ), ce qui semble indiquer la présence d'un équilibre



$$C_6H_5-\dot{C}(ONa)-C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5-C(=O)-C_6H_5 + Na$$

déplacé par absorption du métal dans le réseau graphitique.

Une fois la réaction terminée, la suspension de graphite est filtrée à nouveau pour éliminer l'excès de solution, lavée, puis séchée, toujours en absence d'air. L'appareil est conçu de manière à pouvoir effectuer des prises pour les mesures de R. P. E. et les spectres de rayons X.

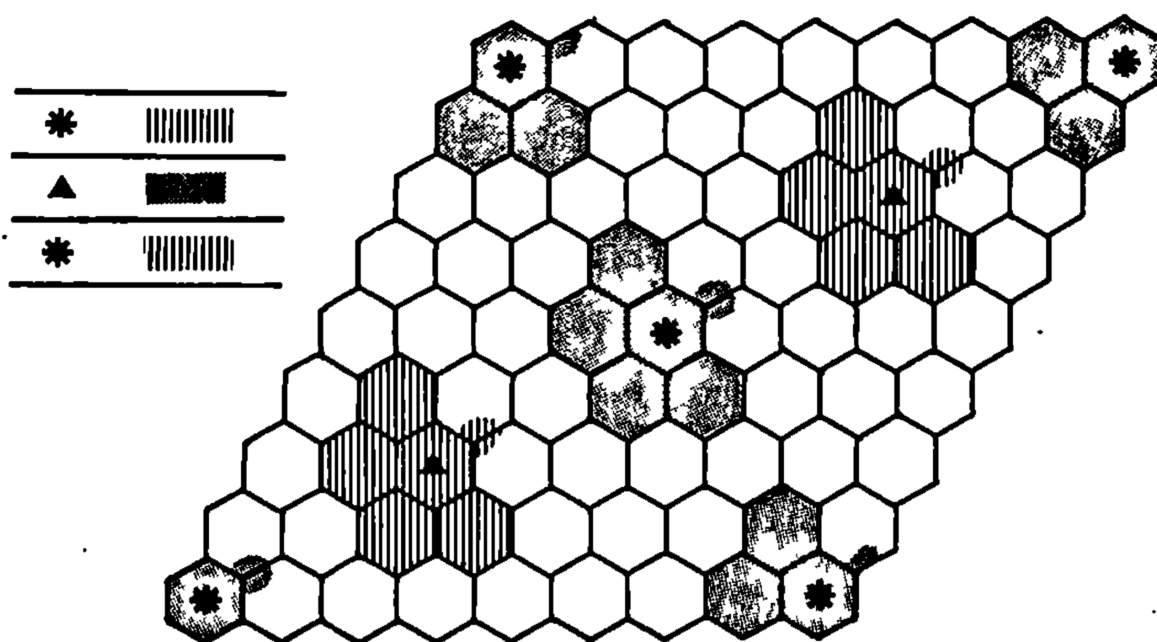


Fig. 1.

Projections de la maille Na (S) C_{64} sur un plan de base.
Les zones hachurées et pointillées représentent l'encombrement approximatif des molécules de THF.

Les composés ainsi préparés sont noirs et de volume nettement supérieur à celui du graphite initial. Leur formule idéale est Na(S) C_{64} et K(S) C_{72}, où (S) désigne une molécule de THF ([6]). Les produits ainsi obtenus sont donc différents de ceux préparés par Nominé [([7]), ([8]), ([9])] à partir des solutions de métal alcalin et de naphtalène dans le THF, malgré le fait que, dans les deux cas, il n'y a pas d'insertion de la « molécule activante » organique (benzophénone ou naphtalène).

Les différents constituants des composés sont individuellement dosés : le graphite par le réactif de Simon, le métal par spectrométrie de flamme, et le THF par chromatographie en phase gazeuse. Le pourcentage de métal obtenu est corrigé en dosant sous forme de sulfate le métal non extrait par hydrolyse. De plus, la spectrophotométrie ultraviolette montre que l'hydrolyse ne libère pas de benzophénone.

Les spectres de diffraction de rayons X (méthode de Debye-Scherrer) montrent qu'il s'agit de composés du premier stade, dont les paramètres sont :

$Na(S)C_{64}$.	$K(S)C_{72}$.
$c = 14,68$ Å	$c = 13,92$ Å
$a = 19,68$ Å	$a = 14,76$ Å

Le paramètre c fait intervenir, dans les deux cas, deux couches en insertion. La distance entre les couches de carbone est alors de 7,34 et 6,96 Å respectivement dans le cas de $Na(S)C_{64}$ et $K(S)C_{72}$.

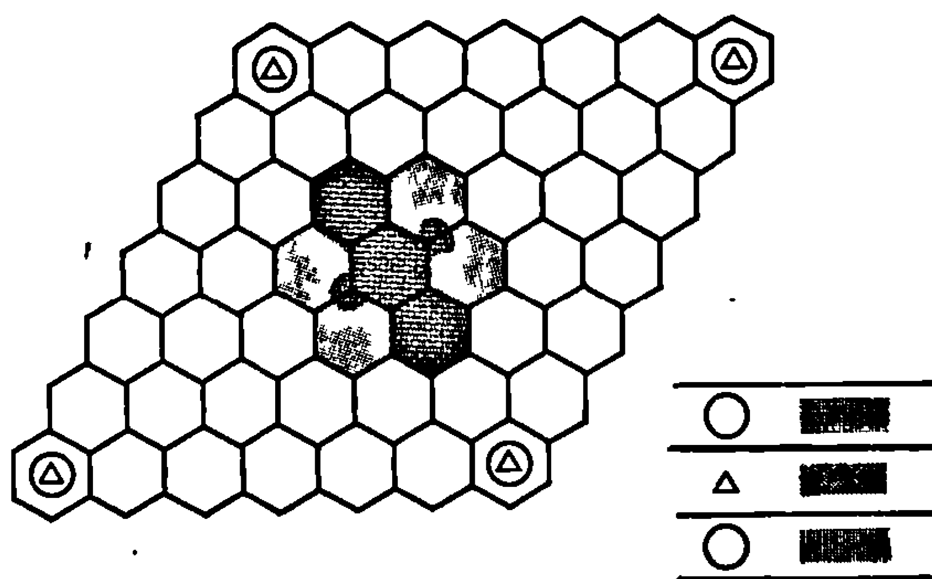


Fig. 2.
Projections de la maille $K(S)C_{72}$ sur un plan de base.

L'étude détaillée des spectres de rayons X des deux composés indique que la maille de $Na(S)C_{64}$ est centrée sur les faces C, alors que celle de $K(S)C_{72}$ est primitive. Les projections de ces deux mailles sur un plan de base sont montrées dans les figures 1 et 2. (Dans ces figures, la maille est limitée par des droites joignant les centres des quatre hexagones aux sommets des losanges.)

Un fait mérite cependant d'être souligné : alors que pour les deux composés obtenus à partir des solutions de métal alcalin dans l'hexaméthylphosphoramide la distance entre les plans graphitiques est la même (soit 7,62 Å), elle est, ici, différente. Le calcul de la distance minimale séparant deux plans graphitiques entre lesquels se trouverait une couche de molécules de THF donne environ 6,8 Å. Les distances observées sont supérieures (7,34 et 6,96 Å). Nous verrons plus loin une explication possible de ce fait.

Les spectres de R. P. E. (340 MHz) que nous avons effectués montrent une raie très légèrement asymétrique et de forme Dysonnienne. D'une manière générale, les dérivés du potassium montrent un signal beaucoup plus large que ceux du sodium, ceci étant peut-être lié à la plus grande dilution du potassium dans ses composés; le tableau suivant

donne quelques valeurs représentatives (mesurées sur des composés en poudre) :

	Na(S) C_{64}.	K(S) C_{72}.
ΔH (Gs)	environ 1,3	environ 2,5
g	1,999	1,997
Spin/gramme	$6,21.10^{19}$	$3,44.10^{19}$
Spin/mole	$5,34.10^{22}$	$3,41.10^{22}$
% non ionisé	8,9	5,7

Le pourcentage de métal non ionisé est calculé en supposant que le signal observé est uniquement dû à des électrons liés à l'atome métallique. Les chiffres obtenus sont conformes à ce que l'on peut prévoir du fait que le potassium est nettement plus électropositif que le sodium. Dans ce cas, il n'est pas impossible de supposer que la distance plus élevée entre les couches de carbone dans Na (S)C_{64} est liée d'une part au plus grand pourcentage d'atomes non ionisés et, par ailleurs, à la plus faible attraction électrostatique existant entre les couches de carbone chargées négativement et les couches d'ions métalliques positifs.

(*) Séance du 29 avril 1968.

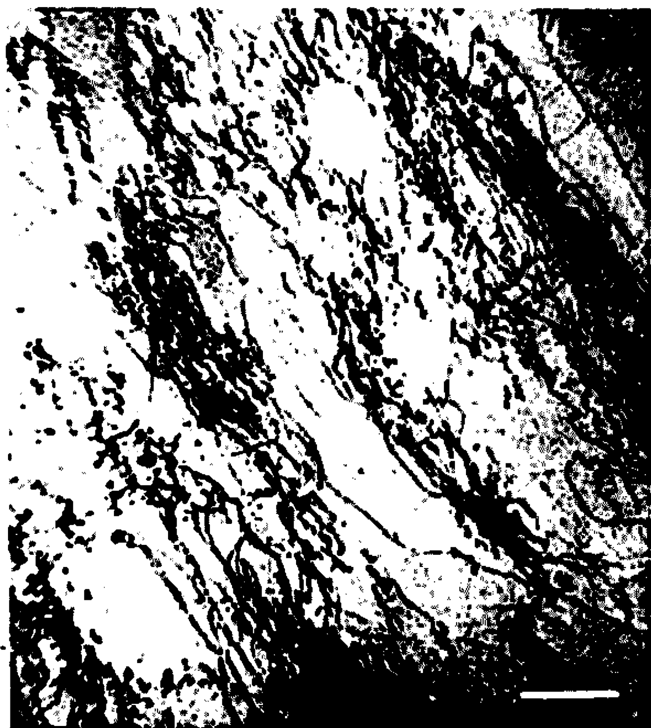
(1) W. Rüdorff et E. Schulze, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 305.
(2) E. Schulze, *Thèse*, Tübingen, 1954.
(3) C. Stein, L. Bonnetain et J. Golé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.
(4) D. Ginderow et R. Setton, *Carbon*, 6, 1968, p. 81.
(5) Schlenk et Thal, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 2840.
(6) Graphite naturel de Ceylan purifié (G. F. E. C. n° 2).
(7) M. Nominé, *Thèse*, Grenoble, 1967.
(8) M. Nominé et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2084.
(9) M. Nominé et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 867.

(Laboratoire d'Études physicochimiques, Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-La Source, Loiret.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la taille des grains et de la présence de sous-joints sur l'évolution de la configuration des dislocations au cours de la déformation de l'acier extra-doux.* Note (*) de M[lle] ROSE-MARIE COUZINET, MM. JEAN-PIERRE VILLAIN et RAYMOND JACQUESSON, présentée par M. Georges Chaudron.

Les parois de dislocations formées au cours de l'écrouissage délimitent des cellules géométriques quand les grains sont petits et des domaines très allongés quand on a de gros grains. Lorsqu'il existe des sous-joints, la majorité des dislocations s'enchevêtrent à leur niveau et il apparaît peu de parois dans la matrice; la sous-structure obtenue dépend beaucoup du tracé initial des sous-joints.

Le métal a des teneurs en C et N voisines de 0,025 et 0,003 %. Nous avons étudié dans une Note précédente (¹) les variations des propriétés mécaniques lors de la restauration et de la recristallisation. Les éprouvettes, de section 7×0,15 mm², sont déformées par traction. On considère trois structures initiales : grains de diamètre 120 ou 35 μ sans sous-joints



(a) ε = 3,5 % (G × 8 500).



(b) ε = 16 % (G × 9 500).

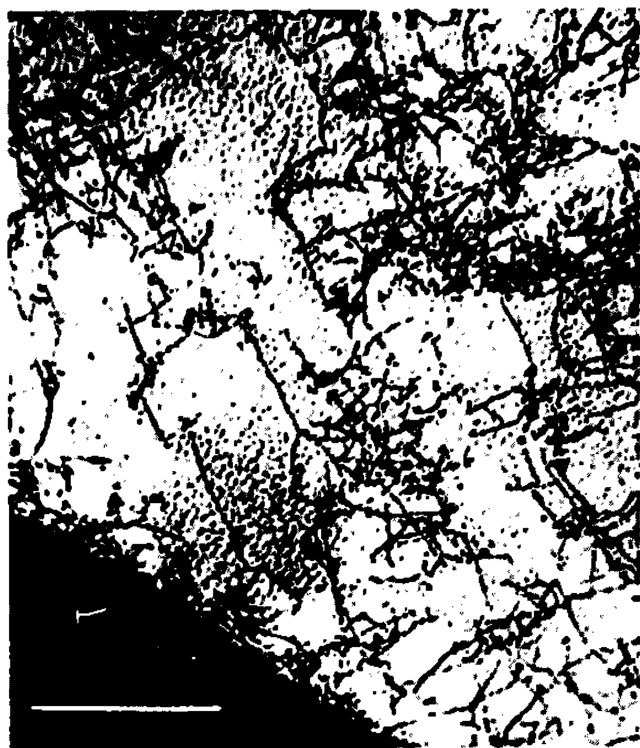
Fig. 1. — Grains de diamètre 120 μ sans sous-joints.

et grains de diamètre 35 μ avec de nombreux sous-joints. Les limites élastiques respectives sont égales à 9,5, 18 et 23,5 kg/mm²; les paliers correspondent à des allongements de 1,5, 3,5 et 3 %.

1. GRAINS DE DIAMÈTRE 120 μ SANS SOUS-JOINTS. — Une déformation de 1,5 % provoque une augmentation sensible de la densité des dislocations; on commence à observer de petits écheveaux. Après un écrouissage de 3,5 % les dislocations, beaucoup plus nombreuses, constituent de grands écheveaux allongés, séparés par des bandes où la densité est plus

faible (*fig.* 1 *a*); les dislocations sont en général orientées approximativement selon l'axe des écheveaux. Quand la déformation augmente les écheveaux deviennent très compacts. Après un écrouissage de 16 % on obtient des parois extrêmement denses qui limitent des domaines allongés contenant peu de dislocations (*fig.* 1 *b*).

2. Grains de diamètre 35 μ sans sous-joints. — La déformation de Lüders fait apparaître de nombreuses dislocations; elles sont plus enchevêtrées que précédemment et l'on ne discerne aucune orientation préférentielle (*fig.* 2 *a*). Quand l'écrouissage dépasse 5 % les dislocations



(*a*) ε = 3,5 % (G × 17 500).



(*b*) ε = 16 % (G × 17 000).

Fig. 2. — Grains de diamètre 35 μ sans sous-joints.

se rassemblent en parois; celles-ci ont une structure très confuse et délimitent rapidement des domaines fermés. Après une déformation de 16 % on obtient des cellules géométriques, bien individualisées, souvent désorientées les unes par rapport aux autres (*fig.* 2 *b*).

3. Grains de diamètre 35 μ avec de nombreux sous-joints. — La structure initiale des sous-joints est régulière. Lors du passage des bandes de Lüders ils prennent un aspect confus dû à une forte augmentation de la densité des dislocations à leur niveau et à l'enchevêtrement de ces dernières; la répartition des dislocations dans la matrice est assez uniforme (*fig.* 3 *a* et 3 *c*). L'évolution ultérieure de la configuration des dislocations diffère selon la disposition des sous-joints.

Lorsque les sous-joints constituent un réseau régulier, comme sur la figure 3 *a*, il apparaît dans la matrice des écheveaux qui relient les sous-joints entre eux et créent des divisions supplémentaires (*fig.* 3 *b*). Les éche-

veaux se transforment ensuite en parois compactes et les sous-joints deviennent extrêmement touffus. Quand l'écrouissage atteint 15 % on ne distingue plus les parois des sous-joints; l'ensemble délimite des cellules bien individualisées, comparables à celles représentées sur la figure 2 *b*.



(*a*) ε = 3 % (G × 24 000).



(*c*) ε = 3 % (G × 15 500).



(*b*) ε = 6 % (G × 15 000).



(*d*) ε = 14 % (G × 22 000).

Fig. 3. — Grains de diamètre 35 μ avec de nombreux sous-joints.

Dans les régions où les sous-joints ont un tracé quelconque, comme sur la figure 3 *c*, la densité des dislocations augmente sans modification fondamentale de la configuration. Après un écrouissage de 14 % les dislocations sont très nombreuses et enchevêtrées sur les sous-joints, mais dans la matrice elles forment seulement des nappes assez lâches et il n'apparaît pas de cellules fermées (*fig.* 3 *d*).

4. Conclusion. — Lorsqu'il n'y a pas de sous-joints la majorité des dislocations qui apparaissent au début de la déformation sont émises par les joints. Au cours de leurs déplacements à l'intérieur des grains il se forme des points de rebroussement et des boucles constituant des points d'ancrage pour les dislocations émises ultérieurement. On observe un groupement progressif des dislocations en parois qui subdivisent le métal. Quand les grains sont assez gros la plupart sont en contact avec la surface de l'éprouvette et se déforment assez librement. Il y a peu de systèmes de glissement actifs, aussi les dislocations, émises dans un petit nombre de directions, ont souvent une orientation préférentielle et les parois, approximativement parallèles, délimitent des domaines très allongés. Par contre, dans le cas des petits grains, la déformation fait intervenir des systèmes de glissement plus nombreux et les dislocations se déplacent dans de multiples directions. Il se forme alors des parois d'orientations très différentes; on obtient des cellules bien individualisées et souvent géométriques.

Lorsqu'il existe des sous-joints les dislocations apparaissent au niveau des joints et des sous-joints. La majorité s'enchevêtre sur les sous-joints, aussi l'augmentation de la densité dans la matrice, plus lente que précédemment, est insuffisante pour que se forme un réseau complet de parois. Il apparaît seulement de petites parois qui relient certains sous-joints et l'on n'obtient pas toujours une sous-structure cellulaire. L'écrouissage accentue les désorientations de part et d'autre des sous-joints, mais ne provoque pas systématiquement un morcellement supplémentaire du métal.

La limite élastique augmente quand la taille des grains diminue et quand il y a des sous-joints; parallèlement on observe, après la déformation de Lüders, la présence d'enchevêtrements de dislocations de plus en plus importants. Or le champ de contrainte à grande distance produit par les dislocations enchevêtrées joue un rôle prépondérant dans le durcissement du métal ([2]); les résultats précédents confirment donc la théorie selon laquelle la contrainte d'écoulement plastique dépendant essentiellement de la nouvelle configuration des dislocations, la configuration obtenue en fin de palier crée une résistance à la déformation équivalente à la limite élastique initiale ([3]). D'autre part l'absence de subdivision systématique du métal avec sous-joints au cours de l'écrouissage explique la faible consolidation observée alors.

(*) Séance du 29 avril 1968.

([1]) R. M. Couzinet, J. P. Villain et R. Jacquesson, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 262.

([2]) A. S. Keh et S. Weissmann, *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience Publishers, 1963, p. 231.

([3]) D. H. Warrington, *J. Iron Steel Inst.*, 201, 1963, p. 610.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la transformation allotropique du fer poreux.* Note (*) de MM. **Philippe Poupeau** et **Michel Eudier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Afin d'étudier les particularités du phénomène de frittage au cours d'une transformation allotropique, des échantillons de fer de faible porosité résiduelle ont été placés dans un dilatomètre, et ils ont été soumis à un cyclage thermique autour du point de transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Il s'agissait de cylindres de 3,5 mm de diamètre et de 50 mm de longueur. On a constaté que l'amplitude des cycles dilatométriques variait, en fonction de leur nombre, de l'atmosphère entourant l'échantillon, et du diamètre moyen des pores.

Dans des expériences préliminaires, un échantillon de fer, de densité 7,86, préparé par frittage, a donné une amplitude de variation dimensionnelle de 0,3 %, tandis qu'un échantillon fritté et rétreint donnait 0,1 %. On a supposé que cette différence provenait de l'orientation préférentielle provoquée par le rétreint, bien que cette orientation soit trop faible pour qu'un examen aux rayons X la mette en évidence de façon certaine. En fonction du nombre de cycles thermiques autour du point de transition sur un échantillon fritté dense, l'amplitude diminue de 0,3 à 0,2 %, ce qui semble indiquer une orientation préférentielle croissante en fonction du nombre de cycles. Après retrour à l'ambiante les variations des dimensions de l'échantillon sont toujours inférieures à 0,01 % par cycle, ce qui est conforme aux expériences de Lehr (1).

Tous les autres échantillons étudiés avaient une porosité en volume comprise entre 3 et 4 %.

Pour les cycles thermiques réalisés dans l'hydrogène, la figure 1 donne les variations dimensionnelles en fonction du nombre de cycles. Les points de la courbe supérieure représentent l'allongement relatif de l'échantillon lors de chaque passage $\gamma \rightarrow \alpha$, ceux de la courbe inférieure le retrait lors du passage $\alpha \rightarrow \gamma$ et la courbe intermédiaire l'allongement résultant. Après 50 cycles et retour à l'ambiante, on constate que l'échantillon s'est allongé de 15 %. Le phénomène est reproductible, mais l'allongement total varie d'un échantillon à l'autre, de 15 à 7 % pour 50 cycles lorsque le diamètre moyen des pores passe de 10 à 2 μ. Les échantillons sont très déformés en surface comme cela a déjà été indiqué (2).

Quand les cycles thermiques sont tous réalisés dans l'argon ou l'azote, la déformation résultante est un léger retrait dont l'importance est comparable à celui que l'on observerait sur un échantillon qui serait fritté à température constante.

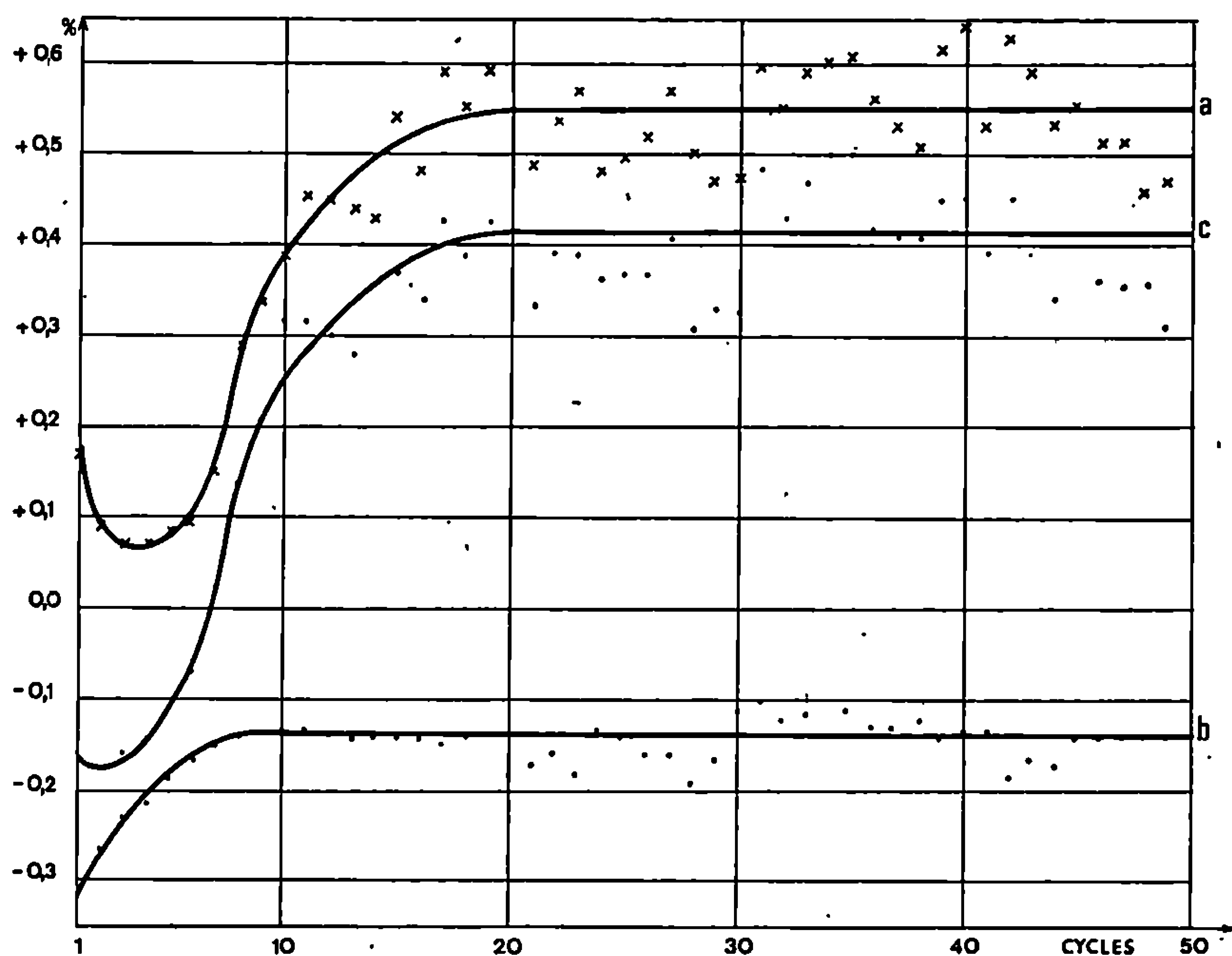


Fig. 1. — Variations relatives de dimension d'un échantillon de fer fritté, de densité 7,67, en fonction du nombre de cycles thermiques dans l'hydrogène.

(*a*) Allongement relatif lors du passage $\gamma \rightarrow \alpha$; (*b*) Retrait relatif lors du passage $\alpha \rightarrow \gamma$; (*c*) Retrait ou allongement relatif résultant à chaque cycle.

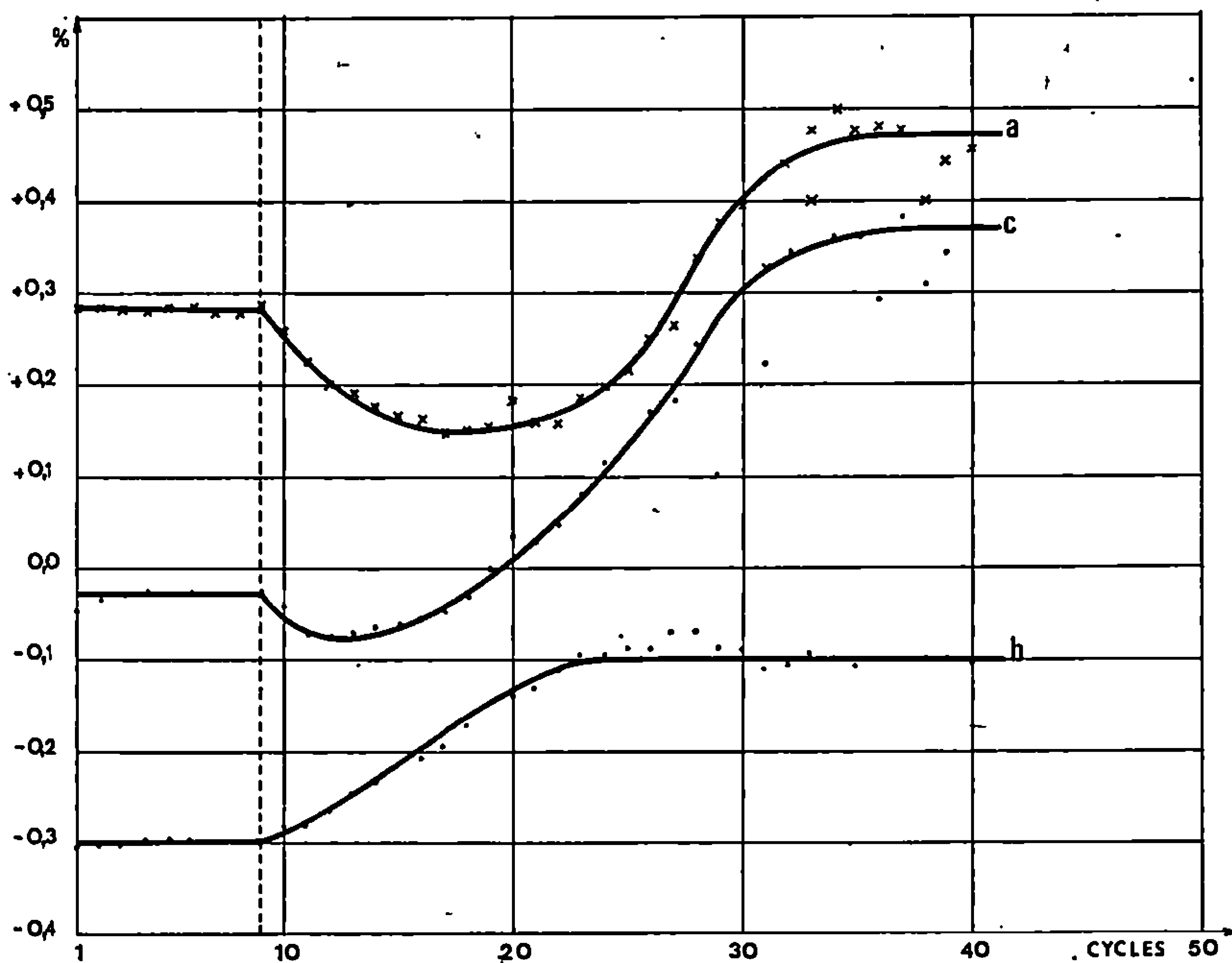


Fig. 2. — Variations relatives de dimension d'un échantillon de fer fritté, de densité 7,56, en fonction du nombre de cycles thermiques. Les neuf premiers cycles sont effectués dans l'azote. Les cycles suivants sont effectués dans l'hydrogène.

(*a*) Allongement relatif lors du passage $\gamma \rightarrow \alpha$; (*b*) Retrait relatif lors du passage $\alpha \rightarrow \gamma$; (*c*) Retrait ou allongement relatif résultant à chaque cycle.

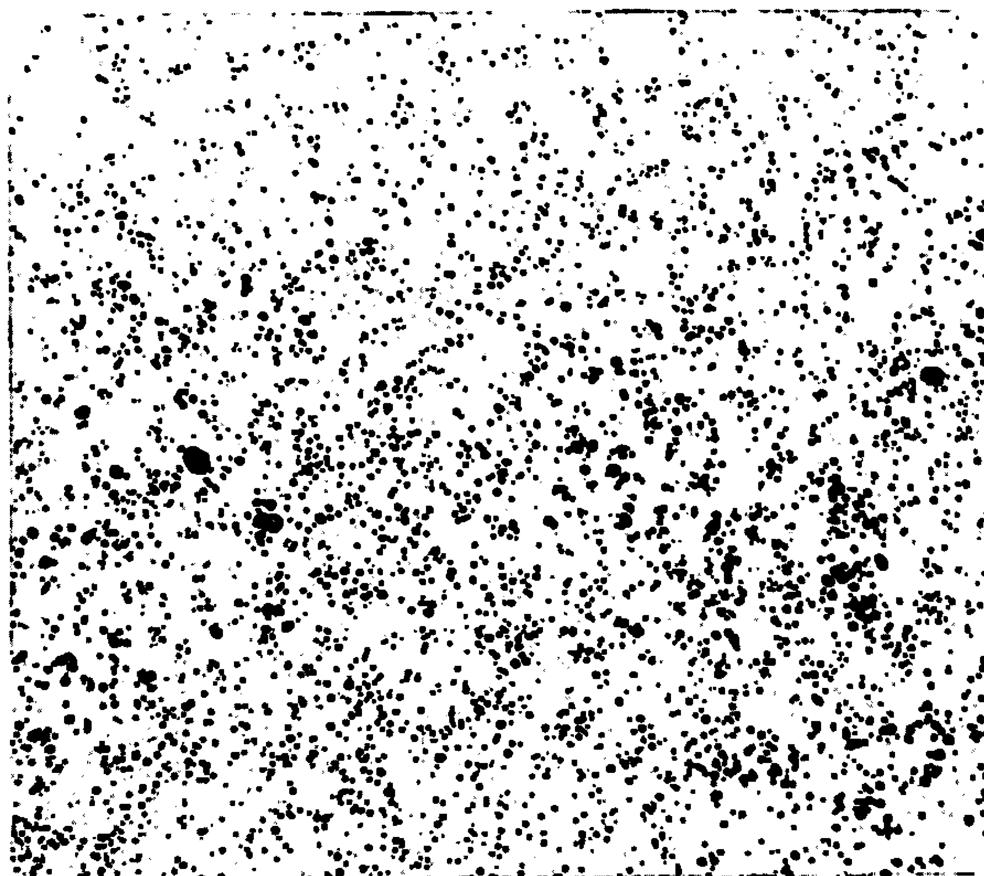


Fig. 3 (G × 49). — Attaque au nital 4 %. Fer fritté, de densité initiale 7,67. 50 cycles thermiques dans l'hydrogène. Coupe longitudinale de l'échantillon. Les trous ont grossi au centre.

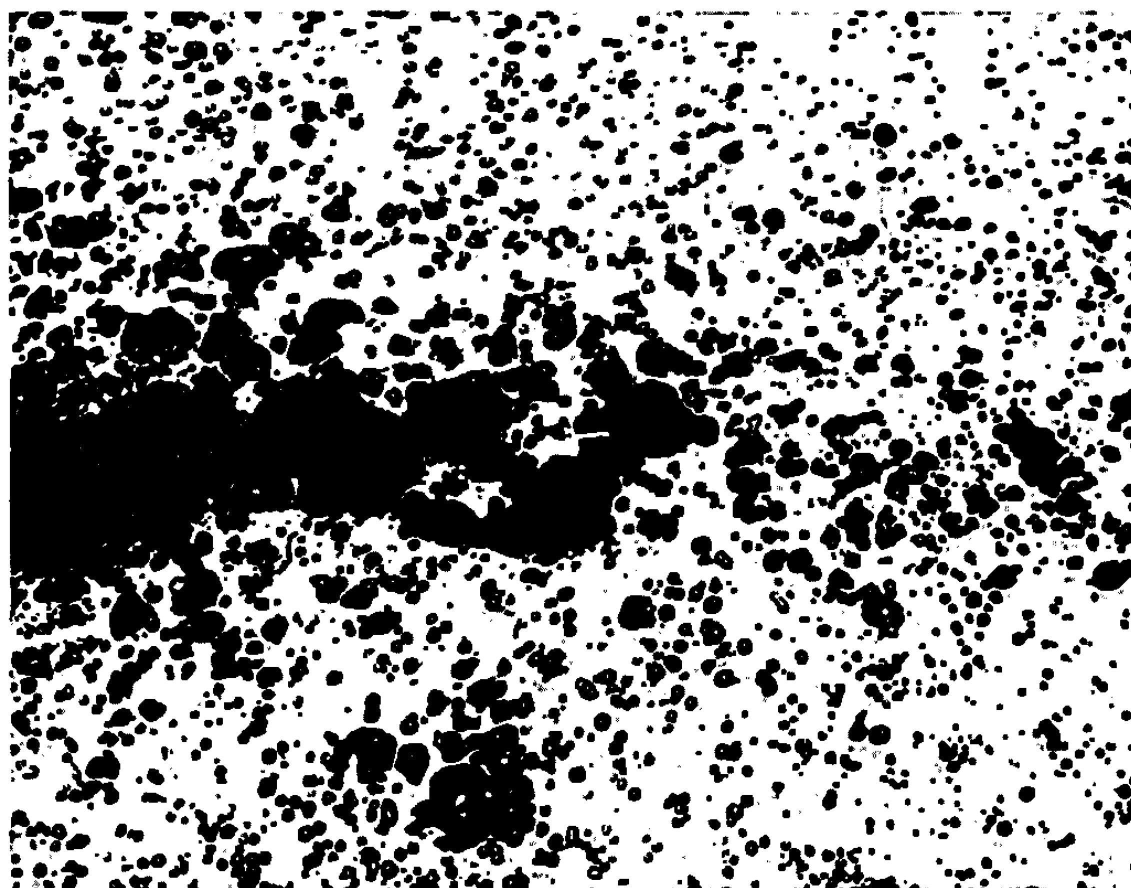


Fig. 4 (G × 75). — Attaque au nital 4 %. Fer fritté de densité initiale 7,56. 100 cycles thermiques dans l'hydrogène. Coupe longitudinale de l'échantillon. Une cavité importante est formée dans l'axe de l'échantillon.

Lorsque les cycles thermiques sont réalisés d'abord dans l'argon ou l'azote, puis dans l'hydrogène, le phénomène d'allongement débute au moment où l'on introduit l'hydrogène (*fig.* 2). Au contraire, si les cycles

commencent dans l'hydrogène, et à condition que le nombre de ces cycles soit suffisant et si les cycles ultérieurs sont effectués dans l'argon ou l'azote, les allongements continuent à se produire avec la même valeur par cycle que dans les expériences réalisées entièrement dans l'hydrogène.

Si les échantillons ayant subi des cycles dans l'hydrogène sont examinés, on constate, au début des cycles, l'établissement d'un gradient de dimension des trous entre la surface, où les pores sont très petits, et le centre de l'échantillon où ceux-ci grossissent (*fig.* 3). Après 100 cycles, une cavité importante est formée dans l'axe de l'échantillon (*fig.* 4). Ces phénomènes sont parfaitement reproductibles, et leurs amplitudes sont peu changées en fonction des vitesses d'échauffement et de refroidissement entre 10 et 40° par minute.

On peut donner diverses interprétations des résultats de ces expériences et leur exposé conduirait à de longs développements. Néanmoins il a été nécessaire dans toutes nos hypothèses de faire intervenir la production de lacunes dans l'ensemble du métal au moment de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ et leur élimination par passage $\gamma \rightarrow \alpha$ vers la surface externe ou l'axe de l'échantillon avec un gradient radial. Il semble donc que l'élimination des lacunes soit dans ce cas plus facile vers les surfaces libres que vers les puits de lacunes tels que les joints de grains que l'on fait intervenir généralement dans les interprétations de nombreux phénomènes.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) P. Lehr, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 632 et 1172; 244, 1957, p. 77.
(2) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 951.

(*École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la notion de surstructure et ses applications* [1].
Note (*) de M. YVES BILLIET, présentée par M. Georges Chaudron.

Nos recherches sur la transition cristallographique de l'orthotitanate de zinc nous ont amenés à examiner les liens de parenté qui existent entre structures cristallines [(2) à (15)]. La comparaison des modèles cristallins n'est pas nouvelle en cristallographie et il existe d'ailleurs bien des façons d'établir ces comparaisons, de construire un modèle cristallin plus complexe à partir d'un modèle plus simple [(16) à (19)]. Nous nous intéresserons uniquement aux comparaisons qui reposent sur la notion de surstructure car il nous a semblé que ce concept, quoique bien compris intuitivement des cristallographes, manquait d'une définition rigoureuse.

Nous comparons deux structures S_0 et s_0 en faisant abstraction des dimensions réelles et en prenant des mailles cohérentes en origine, orientation, grandeur et nombre de positions; il s'agit de confronter des « structures cristallines images » S et s de S_0 et s_0. Dans ces conditions, la structure s est dite surstructure de la structure S si :

1. il est possible de relier sans ambiguïté tout site J de la structure S à un site j et un seul de la structure s — et réciproquement — c'est-à-dire, si les coordonnées réduites de la surstructure sont confondues ou voisines des coordonnées réduites de la structure.

2. les éléments de symétrie de s sont tous des éléments de symétrie de S, c'est-à-dire, si le groupe d'espace g de la surstructure est un sous-groupe, au sens strict, du groupe d'espace G de la structure.

Cette définition des surstructures conduit à une théorie mathématique qui a été développée par ailleurs [(9), (10), (11)]. Les propriétés fondamentales qui peuvent être démontrées sont les suivantes :

— γ, groupe de translations de la surstructure, est sous-groupe, au sens large, de Γ, groupe de translations de la structure;

— h, groupe de symétrie d'orientation de s, est sous-groupe, au sens large, de H, groupe de symétrie d'orientation de S;

— f_j, groupe ponctuel d'une position quelconque j de s, est sous-groupe, au sens large, de F_J, groupe ponctuel de la position J de S associée à j;

— toute surstructure de s est surstructure de S.

Donc, dès ses premiers développements, la théorie des surstructures est intimement liée à la théorie des groupes et plus particulièrement en ce qui concerne le concept de sous-groupe qui est proche d'une autre notion, celle de sous-multiple d'un nombre entier.

Le but proposé est de trouver toutes les surstructures construites dans une certaine maille M de la structure S. N'y aurait-il pas moyen de ranger

ces surstructures en des tableaux qui montrent leurs relations, comme on peut le faire, pour un nombre entier dans le « treillis » de ses sous-multiples ? Cela est possible; il faut remarquer d'abord que des surstructures superposables par des opérations de symétrie de S sont équivalentes et que leurs groupes d'espace sont conjugués dans G : il n'y a donc pas lieu de les distinguer au sens cristallographique. A chaque classe d'équivalence $\mathcal{C}_s$ de surstructures, peut être associée une classe de conjugaison $\mathcal{K}_g$ de sous-groupes d'espace de G et un nombre entier n qui est l'indice de ces sous-groupes par rapport à G; si la maille M est invariante, n est égal au nombre de surstructures équivalentes (nombre de domaines antiphases possibles) et il est possible de substituer à chaque groupe d'espace g, infini, le groupe quotient g/T, fini, relatif au groupe T de translations engendré par la maille M; ceci a l'avantage de rendre la dérivation des sous-groupes plus aisée.

Alors que l'ensemble des sous-groupes d'un groupe est un « treillis » comme l'ensemble des sous-multiples d'un nombre entier, l'ensemble des classes de sous-groupes répond au concept plus général « d'ensemble ordonné » dont le meilleur exemple qu'on puisse donner est celui « d'arbre généalogique ».

Inversement, peut-on associer à toute classe de sous-groupes conjugués une classe de surstructures équivalentes et donc construire l'ensemble des classes de surstructures à partir de « l'ensemble ordonné » des classes de sous-groupes ? C'est toujours vrai si la structure S possède des positions de Wyckoff générales. Si la structure S n'en possède pas, il est toujours possible de construire une structure S^1 en adjoignant à S une famille de positions générales de groupe d'espace G et l'on retrouve la réciprocité; pour trouver les surstructures de S, il suffit de retirer de chaque surstructure de S^1 les positions associées aux positions générales adjointes à S et de ne garder des ensembles de points ainsi trouvés que ceux qui sont associés à un groupe de recouvrement maximal : ce sont les surstructures de S.

L'intérêt de cette théorie des surstructures réside dans son effort de clarification. En effet, les structures connues peuvent être classées selon le critère de parenté établi par notre définition. Cette théorie permet de construire tous les modèles cristallins qui dérivent d'un modèle cristallin plus simple. De plus, des parentés indirectes entre structures peuvent être établies quand elles sont elles-mêmes les surstructures d'une structure plus simple ou ont en commun des surstructures. Nous avons eu l'occasion d'en donner des exemples [(10), (11)].

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) Cette Note fait partie de la thèse de Doctorat ès Sciences physiques de M. Yves Billiet, présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay (Université de Paris) et enregistrée au C. N. R. S. sous le n° A. O. 2.309 (soutenance prévue en 1968).

(2) Y. Billiet et P. Poix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1962, p. 2031.

(3) Y. Billiet et P. Poix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1963, p. 447.

([4]) Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4217.
([5]) Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1963, p. 2196.
([6]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 155.
([7]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4780.
([8]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 751.
([9]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Acta Cryst.*, 21, n° 7, A, 1966, p. 28.
([10]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, 7e *Congrès de l'Union internationale de Cristallographie*, Moscou, 12-19 juillet 1966.
([11]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Théorie axiomatique des surstructures d'une structure cristalline* (à paraître).
([12]) Y. Billiet et P. Poix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1967, p. 215.
([13]) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967.
([14]) P. Delamoye, Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Congrès de l'Association française de Cristallographie*, Lyon, 13-15 avril 1967.
([15]) P. Delamoye, Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 585.
([16]) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd edition, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New-York.
([17]) R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge, 1946.
([18]) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Oxford, 1950.
([19]) M. J. Buerger, *J. Chem. Phys.*, 15, n° 1, 1947, p. 16.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Bâtiment n° 465, *Faculté des Sciences d'Orsay, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire oxyde-carbonate de sodium.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Gérard Papin**, présentée par M. Georges Champetier.

Établissement par analyse thermique différentielle à l'échauffement du diagramme d'équilibre de ce système. Un eutectique apparaît à 695°C avec une composition pondérale Na_2O = 27 %. Les trois variétés de l'oxyde, d'une part, et du carbonate d'autre part, participent à ces équilibres.

Ce système binaire a fait récemment l'objet d'une étude partielle dans le cadre de l'établissement des propriétés thermodynamiques des carbonates alcalins par Rolin et Recapet ([1]). Ces auteurs ont procédé à l'examen des mélanges peu riches en oxyde de sodium (teneurs pondérables inférieures à 40 %) par suite de l'attaque des creusets d'alumine, et se sont limités au tracé du liquidus par analyse thermique directe conduite au refroidissement.

Le point de fusion du carbonate de sodium se place selon les auteurs [([2]) à ([7])] entre les températures 850 et 860°C. Jaffray et Martin ([7]) mentionnent l'existence de trois variétés : la variété basse température γ présenterait une transformation du deuxième ordre qui cesserait à 360°C; la seconde β serait stable jusqu'à 480° et conduirait à la variété α par une transformation du premier ordre. Reisman ([4]) indique aussi ces deux températures mais sans mentionner la nature des phénomènes. Par ailleurs, le travail de Khlapova ([2]) signale la présence de quatre variétés dont les températures de transformation se situeraient à 350, 480 et 600°C; les diagrammes de poudre sont donnés. Enfin Brouns et Visser ([8]) attribuent une maille monoclinique centrée aux variétés γ et β, et une maille hexagonale à la variété α stable au-dessus de 480°C.

L'oxyde de sodium très pur a été préparé par la méthode de Zintl et Baumbach [([9]), ([10])]. Dans une Note précédente ([10]) nous avons indiqué l'existence de trois variétés allotropiques présentant des points de transformation situés à 750 et 970°C, la fusion de l'oxyde ayant lieu à 1130°C.

L'étude de ce système binaire a été reprise par analyse thermique différentielle (A. T. D.) à l'échauffement, puis au refroidissement. L'échantillon est placé dans un creuset de platine et protégé par un courant d'azote R soigneusement desséché. La composition des différents échantillons mis en œuvre est déterminée par pesée des deux constituants : le mélange est rendu homogène par broyage du carbonate et de l'oxyde en mortier d'agate, toutes ces opérations étant effectuées en boîte à gants à l'abri du gaz carbonique et de l'humidité. On enregistre alors deux ou trois courbes qui

représentent l'échauffement et le refroidissement successif pour chaque échantillon. La masse de chaque mélange est voisine de 150 mg. Au refroidissement les accidents thermiques se manifestent avec un retard de l'ordre de 20 à 100°C. L'ensemble des résultats relatifs au système binaire Na_2O-Na_2CO_3 est représenté sur la figure 1. Les compositions sont indiquées en pourcentage pondéral de Na_2O.

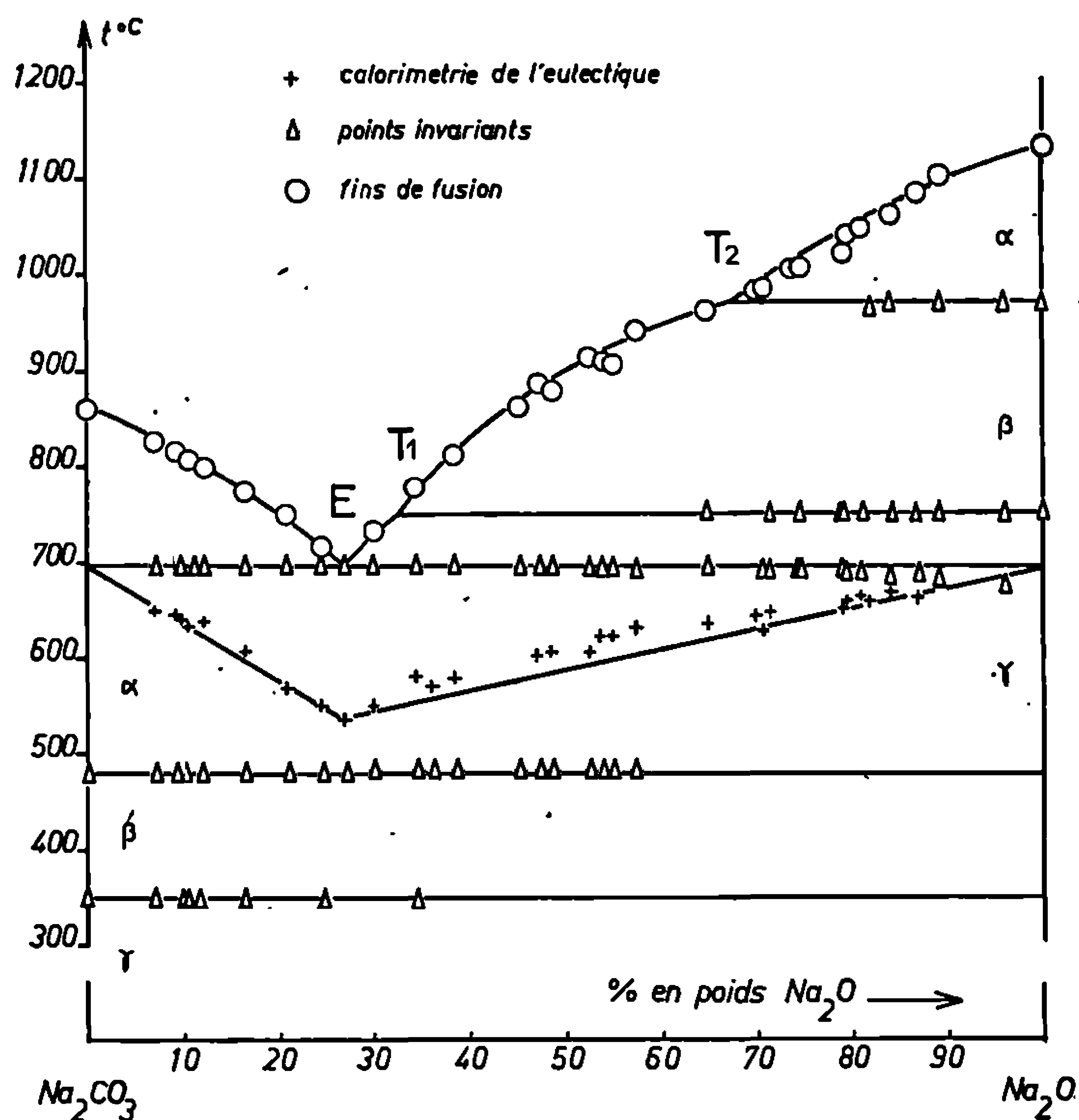


Fig. 1.

Le carbonate de sodium fond à 859°C. Les deux transformations indiquées par plusieurs auteurs apparaissent sous forme d'un petit accident respectivement à 350 et 479°C. La troisième transformation que Khlapova ([2]) signale vers 600° n'a pas pu être retrouvée. On notera cependant que la présence d'une très faible teneur en chlorure de sodium (de l'ordre de 0,5 % en poids), provoque déjà l'apparition d'un petit pic, très net en A. T. D., aux environs de 620°; il s'agit de l'eutexie du système binaire NaCl-Na_2CO_3, que Niggli ([11]) place à 635°C et à la composition pondérale de 40 % en chlorure. On peut noter encore que Khlapova indique un point de fusion abaissé de 9°C.

Afin de contrôler ces résultats, l'étude dilatométrique a été réalisée sur un barreau de carbonate pulvérulent, aggloméré par compression. L'appareil est un dilatomètre Adamel système Chevenard à enregistrement photo-

graphique monté avec une tête à dilatation vraie; la vitesse de chauffe est de 150°/h; sans préchauffage du barreau, la courbe (*fig.* 2) enregistrée à l'échauffement jusqu'aux environs de 720°C, montre deux accidents vers 350 et 480°C. Au refroidissement ces deux phénomènes se manifestent sans retard, mais la courbe ne se superpose pas à la précédente par suite du tassement de la poudre. Aucune variation anormale du coefficient de dilatation n'est observée dans la zone des températures voisines de 600°.

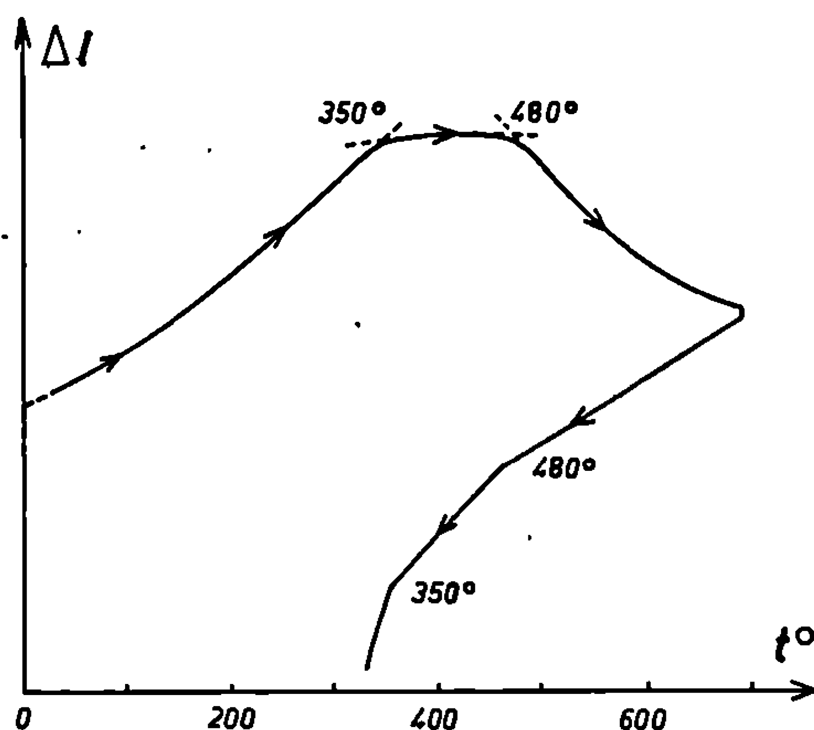


Fig. 2.

L'étude attentive de toute l'étendue du système binaire Na_2O-Na_2CO_3 n'a pas permis la mise en évidence d'un composé intermédiaire. Le palier d'eutexie apparaît dans tout le diagramme avec une valeur calorimétrique sensiblement normale; il se situe à 695°C. Cette horizontale d'invariance est à rapprocher du phénomène thermique signalé par Rolin et Recapet [1] à 650°C. L'étude calorimétrique de l'invariant 695°C a permis de préciser la composition pondérale de l'eutexie : 27 % d'oxyde de sodium.

Il importe d'ajouter que l'emploi d'un oxyde de sodium impur, renfermant notamment un peu de soude, conduit à un abaissement notable des branches du liquidus et fait apparaître un petit effet thermique vers 280°; cet accident correspond à l'eutexie ternaire du système oxyde-carbonate-hydroxyde de sodium.

Les phénomènes invariants rencontrés dans ce système binaire sont résumés dans le tableau suivant :

Nature du phénomène.	*t* (°C).	Phases en équilibre.
Transformation...........	350	$Na_2CO_3\gamma \rightleftharpoons Na_2CO_3\beta$
»	479	$Na_2CO_3\beta \rightleftharpoons Na_2CO_3\alpha$
Eutexie...................	695	$Na_2CO_3\alpha + Na_2O\gamma \rightleftharpoons$ liq. E
Transformation...........	750	$Na_2O\gamma \rightleftharpoons Na_2O\beta$ + liq. T_1
»	970	$Na_2O\beta \rightleftharpoons Na_2O\alpha$ + liq. T_2.

(*) Séance du 6 mai 1968.
(1) M. ROLIN et J.-M. RECAPET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2110.
(2) A. N. KHLAPOVA, *Proc. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 116, 1957, p. 979.
(3) R. COHEN-ADAD, M. MICHAUD, J. SAID et A.-P. ROLLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 356.
(4) A. REISMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3558.
(5) L. F. VOLKOVA, *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, n° 7, 1958, p. 33.
(6) S. Z. MAKAROV et M. P. SHUL'GINA, *Bull. Acad. Se. U. R. S. S.*, Sci. Chim., 1940, p. 691.
(7) J. JAFFRAY et P. MARTIN, *Comples rendus*, 236, 1953, p. 1755.
(8) E. BROUNS et J. W. VISSER, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 614.
(9) E. ZINTL et H. H. BAUMBACH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 13, 1931, p. 88.
(10) R. BOUAZIZ, G. PAPIN et A. P. ROLLET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051.
(11) P. NIGGLI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 106, 1919, p. 136.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
9, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, *Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale* II,
Faculté des Sciences de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés de phases nouvelles du système vanadium-oxygène de composition voisine de* $V_{12}O_{26}$. Note (*) de MM. **François Théobald**, **Robert Cabala** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la décomposition thermique de l'hexavanadate d'ammonium entre 300 et 600°C a permis de mettre en évidence deux phases C et D caractérisées par des spectres de diffraction X originaux. L'analyse chimique montre que — aux erreurs près — les phases C et D sont des oxydes de composition identique à la phase $V_{12}O_{26}$ décrite par F. Aebi [1]. Une étude comparative des propriétés de C, D et $V_{12}O_{26}$ est présentée.

De nombreuses publications consacrées, soit à la réduction ménagée de composés oxygénés du vanadium (V), soit à l'oxydation de composés du vanadium (IV) font état de l'apparition de phases cristallisées dont les spectres sont voisins du spectre de $V_{12}O_{26}$ tout en présentant avec celui-ci des différences notables. Un examen attentif de ces spectres permet de les classer en trois groupes : 1° spectres B, observés au cours du traitement hydrothermal de l'hydrate rose de Gain VO_2, 1,17 H_2O [[2], [3]] de la décomposition de NH_4VO_3 sous vide [4] ou en atmosphère réductrice [5] et de la réduction de V_2O_5 par H_2 [5]; 2° spectre C, observé après chauffage à 350° d'un mélange de V_2O_5 et VO_2 amorphe [3]; 3° spectres D, observés dans des conditions variées parmi lesquelles nous citerons la décomposition de NH_4VO_3 en tube scellé à 500°C [6], la réduction de V_2O_5 par SO_2 à 450° [6], la décomposition de $VOSO_4$ sous vide [7]. Au sein d'un même groupe, les spectres observés présentent de petites différences selon les modes de préparation.

Le tableau ci-dessous permet de comparer ces divers spectres entre eux ainsi qu'au spectre de la phase Aebi. Les critères les plus nets permettant de distinguer B, C, D et $V_{12}O_{26}$ sont les suivants :

— $V_{12}O_{26}$: raie intense à 3,32 Å; raie beaucoup plus faible à 3,51 Å;

— B et C : raie la plus intense à 3,52 Å; pas de raie à 3,32 Å;

— D : raie la plus intense à 3,52 Å; raie d'intensité variable à 3,32 Å;

— C se distingue de B par l'absence des raies à 6,15, 3,07 et 2,04 Å et par un décalage notable de la raie située à 2,00 Å.

Parmi les multiples voies d'accès à C et D possibles nous avons choisi *la décomposition thermique de l'hexavanadate d'ammonium* $3V_2O_5$, $2NH_3$, H_2O (HVA). Nous le préparons très facilement par ébullition d'une suspension de V_2O_5 dans une solution concentrée de NH_4Cl pendant 3 h; il se forme une masse orangée que l'on filtre, lave et sèche à l'étuve à 100°.

Phase B.		Phase C.		Phase D.		$V_{12}O_{26}$ (Aebi).		C_{2h}^3.
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	h, k, l.
–	–	–	–	10	1	–	–	0 0 1
6,2	2	–	–	–	–	–	–	–
5,8	3	5,85	2	5,9	2	–	–	2 0 0
–	–	–	–	5,0	1	–	–	0 0 2
3,52	10	3,52	10	3,52	10	3,52	1	1 1 0
–	–	–	–	–	–	3,48	0,5	2 0 2
–	–	–	–	3,31	2	3,32	9	0 0 3
–	–	–	–	–	–	3,18	3	2 0 $\bar{3}$
3,11	1	–	–	–	–	–	–	–
3,08	3	–	–	–	–	–	–	–
2,96	4	2,96	2	2,97	5	2,97	4	4 0 $\bar{1}$
2,94	1	–	–	–	–	2,94	3	4 0 0
2,88	1	–	–	–	–	–	–	–
2,66	2	2,67	3	2,68	7	2,68	4	2 0 3; 3 1 0; 4 0 1; 3 1 $\bar{1}$
2,64	3	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	2,50	1	2,50	7	3 1 1; 3 1 $\bar{2}$; 0 0 4; 1 1 $\bar{3}$
–	–	–	–	–	–	2,33	2	4 0 2
2,05	2	–	–	–	–	–	–	–
2,01	6	–	–	–	–	–	–	–
–	–	$1{,}98_7$	6	1,99	7	1,99	10	5 1 1; 0 0 5; 6 0 $\bar{1}$
$1{,}84_5$	–	$1{,}84_5$	8	1,84	9	1,84	5	6 0 1; 6 0 $\bar{3}$; 0 2 0
–	–	–	–	–	–	1,79	3	2 0 5
–	–	–	–	–	–	1,71	1	6 0 2
1,70	1	–	–	–	–	1,70	2	–
–	–	–	–	1,69	1	1,69	4	–
1,66	1	–	–	–	–	–	–	–
1,58	1	–	–	–	–	–	–	–
$1{,}56_7$	1	$1{,}56_4$	1	–	–	–	–	–
$1{,}55_8$	3	$1{,}54_6$	3	–	–	–	–	–

L'examen de la figure de diffraction électronique (plan o*kl*) confirme les données de Kelmers [8] mais α^* paraît égal à 89,0°.

La calcination de HVA sous vide, en tube scellé ou sous des pressions variées d'azote, d'oxygène, de vapeur d'eau, en présence ou non de P_4O_{10} conduit aux phases B, C ou D et à des oxydes connus de compositions comprises entre V_2O_5 et V_2O_3, en particulier V_2O_5, V_3O_7 [9], V_2O_4, V_5O_9, V_4O_7, etc. ou à des mélanges de ceux-ci. Il est probable que la diffusion des gaz provenant de la décomposition est l'étape qui règle

la vitesse globale du processus; la présence d'un gaz inerte sous une pression suffisante améliore la reproductibilité.

Après de multiples essais, il nous a été possible d'obtenir la phase C « cristallographiquement pure » en présence de P_4O_{10} dans les conditions suivantes : tube de 0,5 l; masse de HVA 0,3 g; température : 400-450°C; p_{N_2} : 300 mm de mercure; durée : 30 mn à 1 h. La phase D peut s'obtenir dans des conditions plus variées à condition d'élever la température : sous vide, sous azote, sous atmosphère de vapeur d'eau. D'une façon générale, C s'observe à 300-450°, D à 450-600° et plus. Vers 450°C, C semble se transformer en D si l'on prolonge le temps de chauffage.

Individualité de C *et* D. — Le degré d'oxydation z du vanadium, mesuré par la méthode au cérium, est, dans C et D, compris entre 4,31 et 4,36. La variation de poids au cours de la calcination en V_2O_5 montre que si C et D renferment de l'eau, le rapport H_2O/V est inférieur à l'erreur expérimentale 0,5 %. L'analyse chimique ne permet donc de déceler aucune différence entre C, D et $V_{12}O_{26}$. Nous avons mesuré la densité d de divers mélanges d'oxydes contenant C et tracé la courbe $d = f(z)$; les densités de V_2O_5, V_3O_7 ([9]), V_2O_4 se placent sans difficulté sur cette même courbe. La densité trouvée par interpolation pour $z = 4,33$ est 3,9 identique à celle de $V_{12}O_{26}$ ([1]).

La diffraction électronique (plan hko) conduit à attribuer à C la même maille que celle donnée par Aebi à $V_{12}O_{26}$; en particulier les indices 200, 110 et 020 sont attribués sans difficulté aux raies 5,85, 3,52 et 1,84 Å. Le groupe C_{2h}^3 permet d'indexer toutes les raies X de C et D sauf une ou deux raies très faibles qui ne sont pas toujours présentes.

Évolution de C *et* D *au cours d'une élévation de température.* — L'analyse thermique différentielle de mélanges de composition $z = 4,33$ contenant C et D est compatible avec le diagramme donné par Toda et coll. ([10]) pour $V_{12}O_{26}$. On observe un pic unique à 710°C correspondant à une décomposition en V_2O_4 et V_2O_5; mais aucun autre accident pouvant traduire une transformation de C en D ou en $V_{12}O_{26}$ ne peut être décelé entre 400 et 700°.

Pourtant, par élévation de la température, le spectre C cède la place peu à peu à celui de D; des raies supplémentaires apparaissent progressivement, particulièrement la raie à 3,32 Å qui finit par être presque aussi intense que la raie à 3,51 Å; les raies sont de plus en plus nettes surtout au-delà de 500-600°C; même à 695°C le spectre du type D et non du type décrit par Aebi. Ce résultat est conforme à celui obtenu par de nombreux auteurs, en particulier par Toda et coll. ([10]) sur des échantillons préparés par action de V_2O_3 sur V_2O_5 pendant 8 jours, et identique à celui que nous avons obtenu en reproduisant les essais d'Aebi ($V_2O_5 + V_2O_3$, $V_2O_5 + SO_2$).

Les phénomènes observés peuvent sans doute s'expliquer par un défaut de cristallisation qui disparaîtrait au chauffage : C peu riche en raies et dont les raies sont floues donnerait progressivement naissance à D, puis peut-être la phase d'Aebi, quoique nous n'ayions jamais observé cette dernière transformation. Il est possible aussi que ce défaut de cristallisation soit lié à la présence de traces d'eau dans C, insuffisantes pour être mises en évidence par les méthodes utilisées, mais suffisantes pour perturber l'édifice cristallin; un examen exhaustif de la littérature montre en effet que C n'a jamais été observé que dans des réactions où de l'eau était présente.

Le spectre de B figurant sur le tableau a été obtenu par traitement hydrothermal à 250-300°C de l'hydrate de Gain en présence de traces d'oxygène. Malgré les analogies étroites avec le spectre de C, analogies qui expliquent les divergences entre certains auteurs sur la composition de B, B est très différent de C. Les premières mesures effectuées montrent que $z \neq 4$ et que la teneur en eau n'est pas négligeable, ce qui est en accord avec les observations de Cartillier (3) et de Deschanvres et coll. (4).

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8.
(2) A. Cartillier, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Besançon, 1961, p. 68.
(3) D. Pouvaret, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Besançon, 1963.
(4) A. Deschanvres, G. Nouet et B. Raveau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3144.
(5) M. Kato, M. Taniguchi et T. Kubo, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69, 1966, p. 2102.
(6) K. Tarama, S. Teranishi et T. Miyazaki, *Ibid.*, 55, 1952, p. 68.
(7) J. Tudo, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 85.
(8) A. D. Kelmers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 45.
(9) D. Thomas, J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 183.
(10) T. Toda, T. Kosuge et S. Kachi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 87, 1966, p. 1311.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,
32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention de fibres de bore.* Note (*) de MM. **Jean Cueilleron** et **Yves Roux**, présentée par M. Henri Moureu.

Élaboration de fibres de bore de 0,1 mm de diamètre et de longueur illimitée, susceptibles d'être utilisées pour l'obtention de matériaux composites.

La technique employée est une extension de la méthode de Van Arkel. On obtient un dépôt de bore sur un filament de tungstène de diamètre 10 μ, chauffé par effet Joule, à partir d'un mélange d'hydrogène et de chlorure de bore.

L'enceinte réactionnelle (*fig.* 1) doit être parfaitement étanche et permettre l'entrée du fil à traiter et sa sortie une fois traité.

Nous avons adopté des joints capillaires remplis de mercure. Le corps principal du réacteur est un cylindre de « pyrex » (*a*), horizontal, muni à

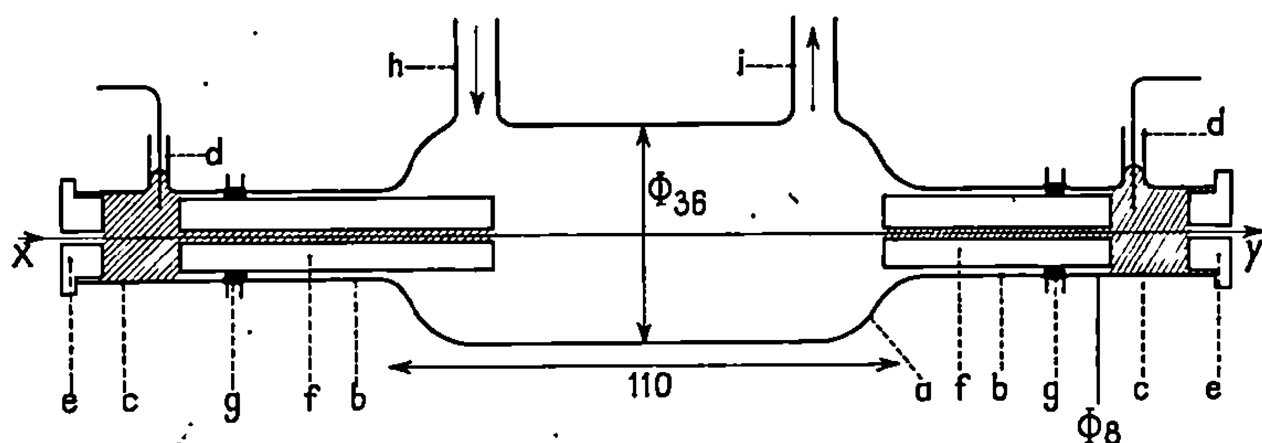


Fig. 1. — Réacteur.

(*a*) corps principal du réacteur;
(*b*) tubulure à collerette;
(*c*) tubulure à collerette;
(*d*) tube latéral d'introduction du mercure;
(*e*) bouchon de « nylon »;
(*f*) capillaires;
(*g*) joint torique;
(*h*) tubulure d'entrée des réactifs;
(*i*) tubulure de sortie des réactifs.

chaque extrémité d'une tubulure (*b*) comportant une collerette; ces tubulures sont rigoureusement identiques et coaxiales avec l'axe *xy* du cylindre, axe qui symbolise la position du filament. A ces deux tubulures sont accolées deux autres tubulures (*c*), identiques entre elles, comportant un

tube latéral (*d*) permettant l'introduction de mercure dans les joints et servant d'amenées de courant. Elles sont fermées par un petit bouchon de « nylon » (*e*) percé d'un trou, de diamètre 1 mm, coaxial avec l'axe *xy*. Dans les tubulures (*b*) entrent à frottement doux des tubes capillaires de « pyrex » (*f*) et (*f'*) de diamètre intérieur 1 mm. L'étanchéité entre les deux tubulures (*b*) et (*c*) est assurée par des joints toriques de « viton » (*g*), le mercure étant retenu par capillarité dans les pièces (*f*).

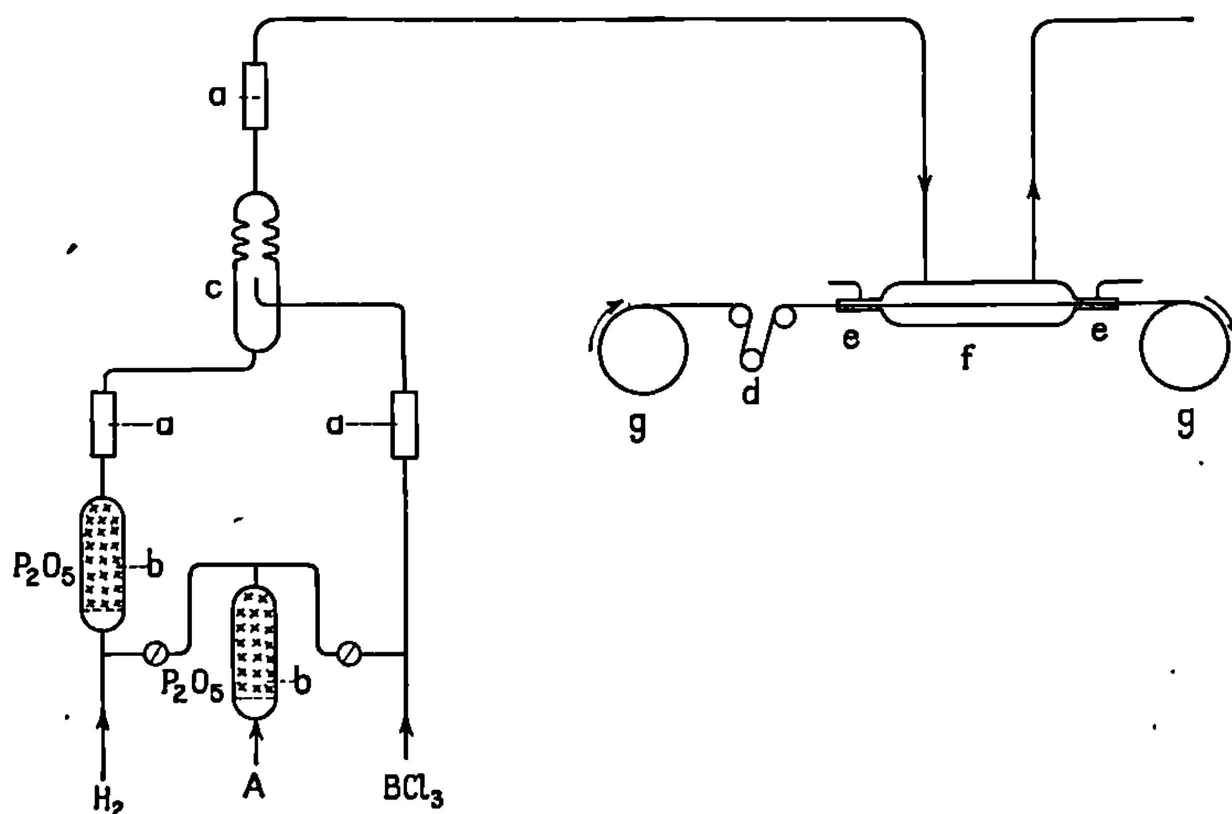


Fig. 2. — Dispositif général.

(*a*) débitmètre à flotteur de saphir;
(*b*) colonne desséchante à P_2O_5;
(*c*) mélangeur des gaz;
(*d*) système de tension mécanique du fil;
(*e*) système tubulure-capillaire formant les joints d'entrée et de sortie du fil;
(*f*) corps principal du réacteur;
(*g*) poulie de déroulement du fil nu et d'enroulement du filament de bore.

Les deux poulies de déroulement du fil non traité et d'enroulement du filament de bore sont solidaires dans leur rotation. La vitesse de déplacement du fil est de l'ordre de 60 cm/h.

Le débitmètre à hydrogène a été étalonné au moyen d'un compteur à gaz; le débitmètre à chlorure de bore par hydrolyse de ce dernier.

Le filament chauffé par effet Joule a été porté suivant les cas entre 800 et 1500°C. Le fil, quoique en mouvement, est à chaque instant toujours identique à lui-même, en particulier sa résistance ohmique est constante et n'est fonction que de la seule température.

Pour régler la résistance, nous avons inclus le filament dans une branche d'un pont de Wheatstone; une diagonale contenant un galvanomètre à palpeur commande la régulation par l'intermédiaire d'un rhéostat à curseur mobile (*e*).

Pour mener à bien l'élaboration de ces filaments il est indispensable, d'une part de soumettre le fil à une tension minimale bien déter-

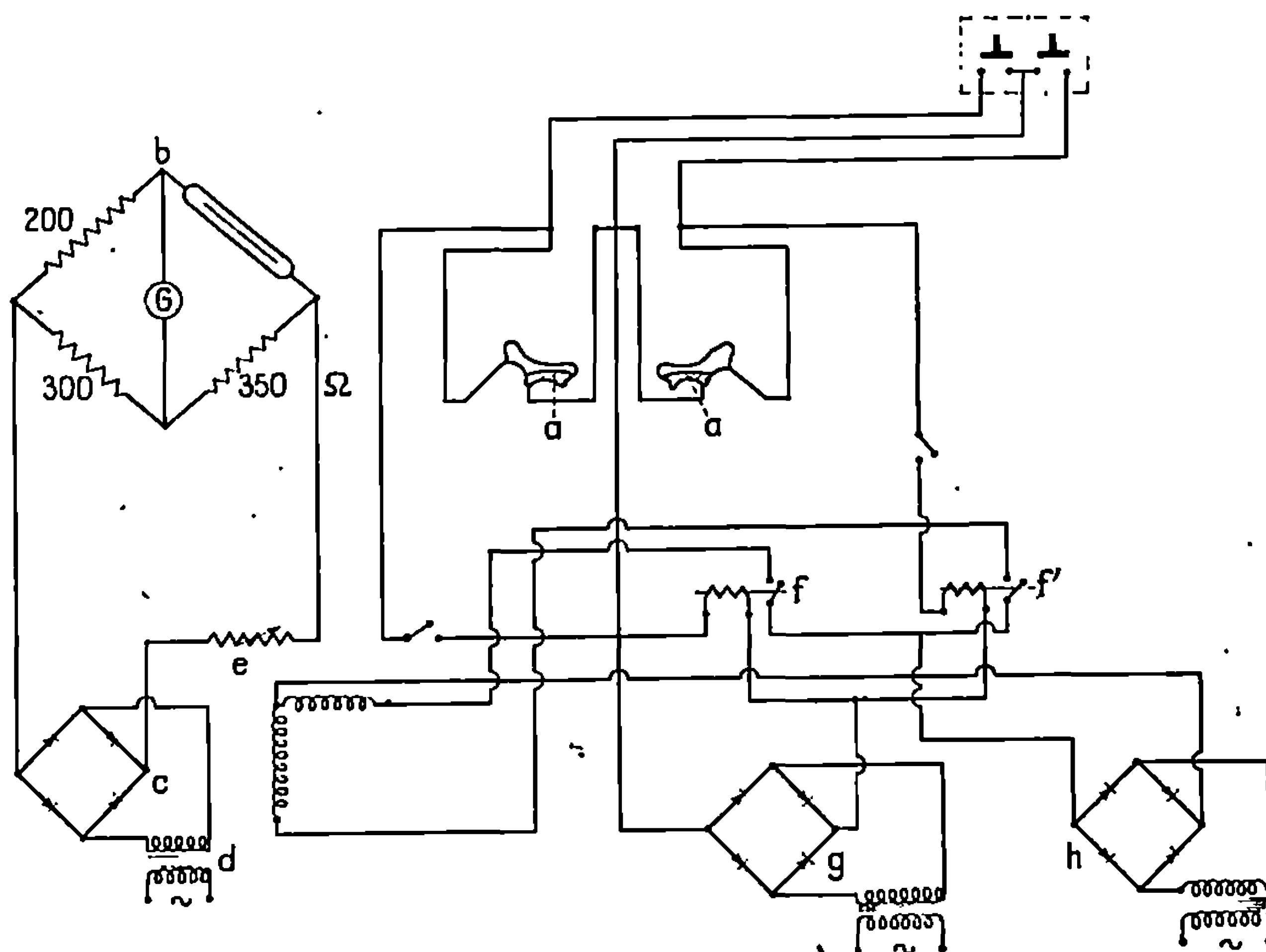


Fig. 3. — Dispositif de régulation de température.

(*a*) basculeurs à mercure;
(*b*) pont de Wheatstone;
(*c*) pont de redresseurs alimentant le circuit du filament;
(*d*) autotransformateur alimentant le pont (*c*);
(*e*) rhéostat à curseur mobile;
(*f*), (*f'*) relais;
(*g*) pont de redresseurs alimentant les bobines des relais (*f*) et (*f'*);
(*h*) pont de redresseurs alimentant le moteur du rhéostat (*e*).

minée (*fig.* 2) (*d*), d'autre part, d'effectuer un préchauffage du fil dans l'hydrogène à 1300-1500°C.

De tels filaments pèsent approximativement 25 mg/m (6 mg de tungstène, 19 mg de bore). Suivant la température de préparation, ils sont constitués par du bore et des borures de tungstène. Les résistances à la traction de ces filaments présentent une forte dispersion, la résistance maximale obtenue se situe autour de 15 t/cm^2.

Le présent travail a été effectué avec l'aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(*) Séance du 17 avril 1968.

(Laboratoire de Physicochimie minérale associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de l'acétyl-17 ajmaline naturelle.* Note (*) de MM. **Michel Muquet, Jean-Louis Pousset** et **Jacques Poisson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un alcaloïde nouveau des racines du *Rauwolfia vomitoria* est identifié à l'acétyl-17 ajmaline, après un nouvel examen par R. M. N. de la structure des dérivés acétylés de l'ajmaline. Un effet particulier et peu connu d'interaction proton-proton liée à une compression stérique est mis en évidence dans les spectres des dérivés de l'ajmaline ayant l'hydroxyle libre en 17.

Après cristallisation de la réserpine à partir des bases à acétates chloroformosolubles extraites de racines du *Rauwolfia vomitoria* Afz (Apocynacées) en provenance du Congo, deux alcaloïdes ont été isolés par chromatographie des eaux mères sur gel de silice désactivé.

L'un est la tétrahydroalstonine ([1]), F 230-231°, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique, l'autre une base nouvelle de formule $C_{22}H_{28}O_3N_2$ (calculé %, C 71,71; H 7,66; N 7,60; trouvé %, C 71,65; H 7,71; N 7,49). Celle-ci cristallise dans l'acétone-hexane en fines aiguilles F 153-155°; $[\alpha]_{578}^{20}$ + 53° ($CHCl_3$, $c = 0{,}96$); spectre ultraviolet dans l'éthanol : λ_{max} (nm) (log ε) : 213 (4,16), 251 (3,98) et 297 (3,48); spectre infrarouge dans KBr : bandes à ν : 1745 et 1240 cm^{-1}. Ces constantes indiquent qu'il s'agit d'un alcaloïde dihydroindolique avec une fonction alcool acétylée. Le spectre de masse ([12]) confirme la formule ci-dessus (M + à *m/e* 368) et se révèle très proche de celui de l'ajmaline (I *a*) ([2]), avec la seule présence des pics correspondant au noyau indole (*m/e* 183, 182, 158 et 157). De fait, par saponification dans la potasse méthanolique 0,2 N, on obtient de l'ajmaline, dûment identifiée par son point de fusion, ses spectres et son R_f en chromatographie sur couche mince.

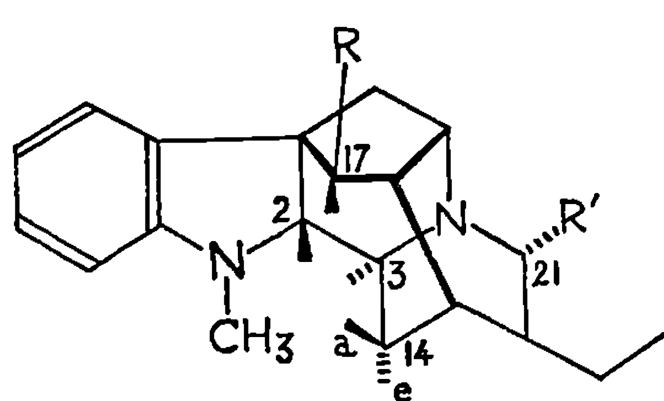
La nouvelle base est donc une monoacétylajmaline. Toutefois, ses constantes ne correspondent pas à celles des esters acétiques de l'ajmaline antérieurement décrits [([3]), ([5])]. Aussi ceux-ci ont-ils été spécialement préparés pour être analysés et comparés au produit naturel.

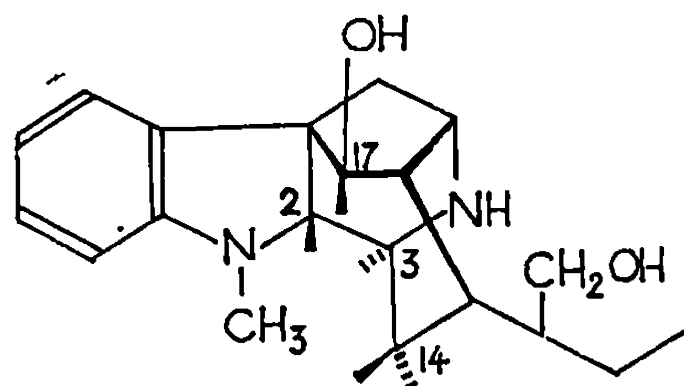
La diacétyl-17.21 ajmaline (I *d*) ([3]) est obtenue par un chauffage de 2 h à 100° sous azote de l'ajmaline dans l'anhydride acétique. Elle est séparée à l'état de chlorhydrate cristallisé dans le méthanol $C_{24}H_{31}O_4N_2Cl$ (calculé %, C 64,49; H 6,98; N 4,26; trouvé %, C 64,88; H 6,94; N 6,26), F 188°, d'où l'on retire la base F 143-145° puis 172-173°, $[\alpha]_{578}^{20}$ + 23°,3 ($CHCl_3$, $c = 1{,}03$), spectre infrarouge dans KBr avec bandes à ν : 1750, 1240 et 1225 cm^{-1}.

La même réaction, arrêtée au bout de 10 mn, fournit un mélange de trois produits, dont l'un cristallise dans l'éther. Il s'agit d'une monoacétylajmaline $C_{22}H_{28}O_3N_2$ (calculé %, C 71,71; H 7,66; N 7,60; trouvé %, C 71,94; H 7,39; N 7,49, F 190-191°, $[\alpha]_{578}^{20}$ + 112°,5 ($CHCl_3$, $c = 0{,}91$);

spectre infrarouge dans KBr avec bandes à ν : 1760 et 1225 cm^{-1}. Elle est différente du dérivé naturel, et elle a été précédemment supposée être estérifiée en 21 ([8]).

Enfin, par chauffage dans l'eau à 100° pendant 3 h du chlorhydrate de diacétylajmaline ([8]), suivi d'une chromatographie sur gel de silice du mélange obtenu amené à l'état de base, on isole un produit F 150-151°, $[\alpha]_{578}^{20}$ + 52°,5 ($CHCl_3$, $c = 0{,}8$) exactement identique à l'acétylajmaline du *Rauwolfia vomitoria*.





	R	R'
(I *a*)	R : OH	R' : OH
(I *b*)	$OCOCH_3$	OH
(I *c*)	OH	$OCOCH_3$
(I *d*)	$OCOCH_3$	$OCOCH_3$
(I *e*)	OH	H

(II)

L'étude des spectres de R. M. N. permet de déterminer définitivement la structure de ces dérivés ([11]). Le spectre de l'ajmaline (I *a*) comporte entre autres, deux doublets non résolus ($J_{HH} \sim 0$) à δ 4,2 et 4,4.10^{-6} relatifs aux protons portés par les centres 17 et 21, lieux de fixation des hydroxyles [([3]) à ([6])]. Dans le spectre de la monoacétylajmaline naturelle, seul le signal à 4,2.10^{-6} subsiste, alors que le dérivé non naturel garde le proton résonnant à 4,4.10^{-6}. Dans les deux cas, le second proton se trouve déplacé à 5,2.10^{-6} par le groupe acétyle, et la diacétyl-17.21 ajmaline (I *d*) montre deux signaux presque superposés à ce même endroit. Malgré l'insolubilité presque totale de la désoxyajmaline (I *e*) dans le deutériochloroforme, le spectre R. M. N. de cette base, dépourvue d'hydroxyle en 21, a pu être tracé par accumulation (appareil « Varian A 60-D », 211 passages). On y observe seulement le signal à 4,4.10^{-6} et comme il ne peut correspondre qu'au proton H-17, on doit en conclure que la monoacétylajmaline naturelle, dans laquelle ce signal est absent, est estérifiée en 17 et le dérivé acétylé non naturel en 21.

Il paraît étonnant que dans l'ajmaline le proton H-17 résonne à un champ inférieur (4,4.10^{-6}) à celui du proton H-21 (4,2.10^{-6}), malgré l'effet inductif de l'azote N-4 exercé sur ce dernier. Le déblindage observé se retrouve chez les dérivés de l'ajmaline ayant l'hydroxyle en 17 libre. Il peut s'expliquer par une interaction diaxiale du proton H-17 avec H-2 et surtout H-14 axial, très rapprochés de lui dans l'espace du fait de la structure en « cage » de la molécule. L'examen des modèles montre une

forte compression stérique avec une interpénétration des sphères de Van der Waals pour les trois protons considérés. Ce phénomène a déjà été reconnu responsable de déplacements assez considérables (jusqu'à 0,8.10⁻⁶) [(7) à (10)] dans quelques cas de composés encombrés. Une confirmation est apportée par l'examen du spectre de la dihydroajmaline (II) [(3), (4)], dérivé dans lequel le cycle D est ouvert par réduction de la fonction carbinolamine de l'ajmaline d'où résultent une décompression de la molécule et un éloignement des protons H-17 et H-14 : le signal du proton H-17 s'y retrouve à 4,0.10⁻⁶.

On peut donc bien affirmer que l'alcaloïde nouveau du *Rauwolfia vomitoria* est l'acétyl-17 ajmaline (I *b*) et l'ester non naturel l'acétyl-21 ajmaline (I *c*).

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) M. Hesse, *Indolalkaloide in Tabellen.* Springer, 1964, p. 58 (et références citées).

(2) G. Spiteller et M. Spiteller-Friedmann, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 147 (3).

(3) F. A. Anet, D. Chakravarti, R. Robinson et E. Schlittler, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1242.

(4) R. Robinson, *Chem. Ind.*, 1955, p. 285.

(5) W. I. Taylor, *in* R. H. F. Manske, *The Alkaloids*, 8, Academic Press, 1965, p. 791.

(6) R. B. Woodward, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 13.

(7) N. S. Bhacca et D. H. Williams, *Applications of NMR Spectroscopy in organic Chemistry*, Holden-Day., 1964, p. 3.

(8) R. J. Abraham et J. S. E. Holker, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 806.

(9) W. Nagata, T. Teresawa et K. Tori, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3746.

(10) R. W. Franck, K. Yanagi, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 810.

(11) Les spectres ont été réalisés avec un appareil « Varian A 60 » sur des solutions dans $CDCl_3$, le T. M. S. étant pris comme référence (M. Plat et A. Rabaron).

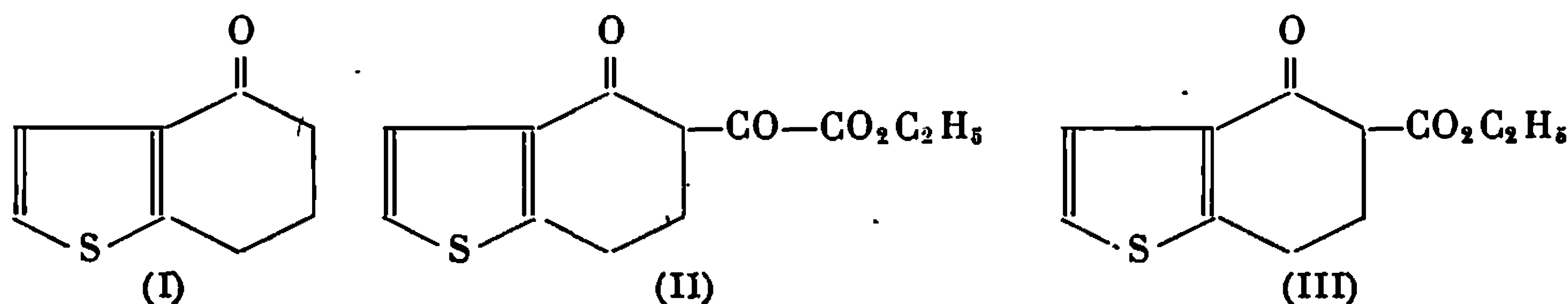
(12) Déterminé sur un appareil « A. E. I. MS-9 » (Dr. B. C. Das, Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S. de Gif-sur-Yvette).

(Faculté de Pharmacie de Paris :
Institut de Pharmacotechnie et de Pharmacodynamie,
Laboratoire de Pharmacie Galénique,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formylation, l'oxalylation et l'acétylation en α du carbonyle du céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(b) thiophène et la synthèse de dialcoyl-2.6 phénols.* Note (*) de Mlle MICHÈLE MAILLET et M. MICHEL SY, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

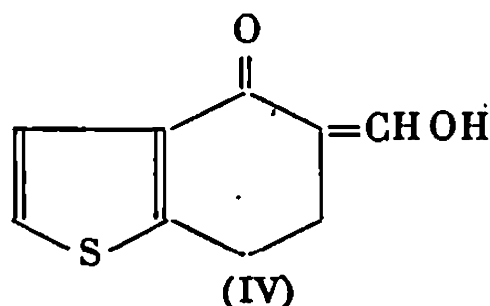
Les auteurs étudient la condensation du formiate d'éthyle, de l'oxalate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle sur le méthylène α-cétonique du céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(b) thiophène et obtiennent le dérivé hydroxyméthylénique, l'ester β-cétonique et le dérivé acétylé qui sont la source de différents dérivés, en particulier du méthyl-2 éthyl-6 phénol et du diéthyl-2.6 phénol.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié la condensation de réactifs de Grignard sur le céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(b) thiophène (I) et mentionné son *oxalylation* ([2]) qui permet l'introduction d'un reste éthoxalyle en α du carbonyle, apte à diverses transformations. La décarbonylation thermique de l'ester éthylique de l'acide céto-2 [céto-4 tétrahydro-4'.5'.6'.7' benzo-(b) thiényl-5']-2 éthanoïque (II) ainsi obtenu donne naissance à un ester β-cétonique : ester éthylique de l'acide céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(b) thiényl carboxylique-5 (III).



(I) (II) (III)

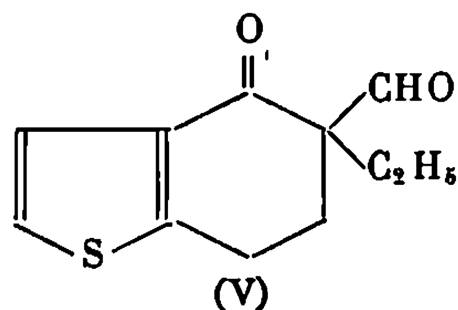
Quant à la formylation de (I), elle est effectuée à froid ([3a]) par le formiate d'éthyle sous l'action de sodium en présence d'éther anhydre et conduit au dérivé hydroxyméthylénique : le céto-4 hydroxyméthylène-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(b) thiophène (IV). Constantes : $É_{20}$ 180°; F 45°. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1}.



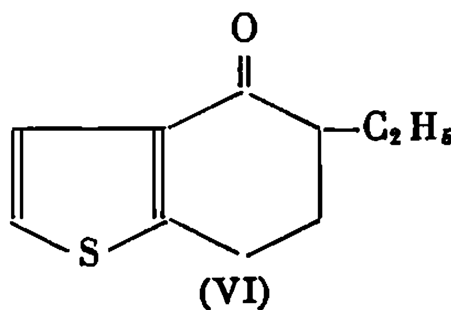
(IV)

Cette fonction formyle, activante, permet de fixer, par exemple, un radical éthyle (V) sur le même carbone du cycle ([3b]) et le groupe formyle est ensuite clivé par hydrolyse fournissant le céto-4 éthyl-5 tétrahydro-4.5.6.7

benzo-(*b*) thiophène (VI). Constantes : $É_{15}$ 145°; n_D^{22} 1,5772. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1}.



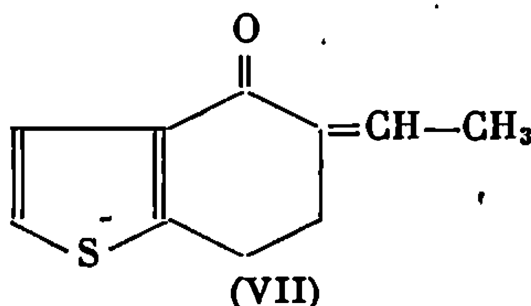
(V)



(VI)

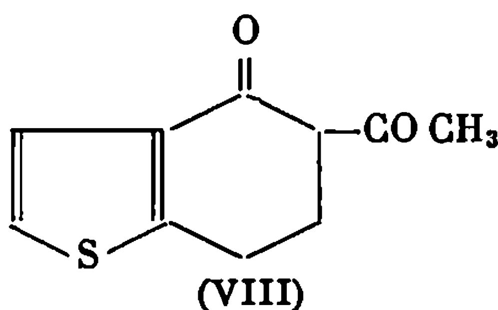
La réduction selon Clemmensen de (VI), suivie d'une déshydrogénation au sélénium donne l'éthyl-5 benzo-(*b*) thiophène dont l'hydrogénation désulfurante permet la synthèse du *m*-diéthylbenzène dont les constantes physiques sont identiques à celle du composé décrit dans la littérature (4).

Le dérivé hydroxyméthylénique (IV) a été caractérisé par son hydrazone et sa thiosemicarbazone; sa réduction selon Clemmensen (Constantes : $É_{17}$ 106-108°; n_D^{20} 1,5615), suivie d'une déshydrogénation et d'une hydrogénation désulfurante donne le *m*-éthyltoluène (identique au composé de von Auwers) (5), la réaction de Grignard conduit aisément à (VII). Constantes : $É_{10}$ 165° ; n_D^{24} 1,6372.



(VII)

Il est également possible d'opérer une *acétylation* en α d'un carbonyle, soit à l'aide de catalyseurs acides (chlorure de zinc, chlorure ferrique, fluorure de bore ou un complexe comprenant le fluorure de bore), soit en condensant l'acétate d'éthyle en présence d'amidure de sodium (7). C'est cette dernière méthode que l'on a utilisée pour préparer le céto-4 acétyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(*b*) thiophène (VIII), qui a été caractérisé par sa thiosemicarbazone et son hydrazone. Ses constantes sont : $É_{15}$ 175-178°; F 88°. Infrarouge : $\nu_{C=O \text{ non conjugué}}$ 1715 cm^{-1}, $\nu_{C=O \text{ conjugué}}$ 1670 cm^{-1}.



(VIII)

Sa réduction conduit à un produit identique à celui obtenu par réduction de (VI).

Le cycle thiophénique de ces benzo-(*b*) thiophènes étant susceptible de subir une hydrogénation désulfurante selon la technique que nous avons maintes fois décrite [*voir* par exemple (1)], nous avons pu mettre au point

une nouvelle méthode de synthèse de dialcoyl-2.6 phénols et, en particulier, du méthyl-2 éthyl-6 phénol et du diéthyl-2.6 phénol.

Le diéthyl-2.6 phénol est obtenu de la manière suivante : le céto-4 éthyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(*b*) thiophène (VI) est déshydrogéné par le soufre et donne l'hydroxy-4 éthyl-5 benzo-(*b*) thiophène dont l'hydrogénation désulfurante conduit au diéthyl-2.6 phénol É 218°; F 37-38° identique au composé retiré du goudron de houille [8] et décrit par Jäger et Kattwinkel [9].

Le méthyl-2 éthyl-6 phénol É_{15} 94° [10] est obtenu de la même manière à partir du céto-4 méthyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(*b*) thiényl carboxaldéhyde-5.

Les analyses centésimales (C, H, S), effectuées au Service Central de Microanalyses du C. N. R. S., sont conformes aux produits décrits.

(*) Séance du 6 mai 1968.

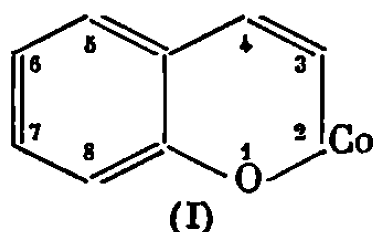
(1) M. Maillet et M. Sy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1193.
(2) H. R. Snyder, L. A. Brooks et S. H. Shapiro, *Org. Synth.*, Coll. vol II, 1943, p. 531.
(3a) W. S. Johnson et H. Posvic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1363.
(3b) S. M. Mukherji, V. S. Gaind et P. N. Rao, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 330.
(4) R. Copenhauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3157.
(5) K. Von Auwers et H. Kolligs, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 21.
(6) A. S. Dreiding et S. N. Nickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3967.
(7) H. Meerwein et D. Vossen, *J. Prakt. Chem.*, (2), 141, 1934, p. 149; *Org. Reactions*, vol. VIII, p. 122.
(8) Voir à ce sujet M. Sy et G. Lejeune, *Chim. et Ind.*, 78, 1957, p. 619.
(9) A. Jäger et K. Kattwinkel, *Oel und Kohle*, 8, 1955, p. 706; G. G. Ecke et A. J. Kolka, U.S.P. n° 3.075.832, *Chem. Abst.*, 59, 1963, p. 12 706.
(10) F. Kirchhof et O. Martulke, *Chem. Ber.*, 57 *b*, 1924, p. 1270.

(Laboratoire de Synthèse organique,
École Nationale Vétérinaire d'Alfort,
7, avenue du Général-de-Gaulle, Maisons-Alfort, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la phosphorescence et des spectres de résonance paramagnétique électronique de quelques dérivés de la coumarine.* Note (*) de MM. **Berdj S. Kirkiacharian**, **Marius Ptak** et **Claude Hélène**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les caractéristiques spectrales de la phosphorescence et l'étude de la résonance magnétique de l'état triplet de certains dérivés de la coumarine permettent de montrer le rôle important des substitutions en position 4 et 6. A basse température, on observe par ailleurs la formation de radicaux libres du solvant due à une photosensibilisation par le soluté phosphorescent.

Introduction. — Les propriétés photochimiques de la coumarine (I) ont fait l'objet de nombreux travaux, notamment en ce qui concerne les possibilités de dimérisation [variables avec la nature du solvant [(1), (2), (3)] et la nature des substituants (4)] et les réactions de photoaddition [(5), (6)].



(I)

Différentes furannocoumarines présentent des propriétés photosensibilisatrices intéressantes en biologie (7). Hammond et coll. ont établi le rôle important du premier état excité triplet de la coumarine dans la photodimérisation en montrant la possibilité de sensibiliser la réaction par un transfert d'énergie triplet-triplet (8).

L'étude des conditions de milieu a conduit d'autres auteurs à préconiser l'intervention d'un excimère singulet dans la formation de l'un au moins des stéréoisomères du dimère (9). Une meilleure compréhension des mécanismes photochimiques rend nécessaire une étude plus détaillée des états excités de la coumarine et de ses dérivés : nous donnons ici un premier ensemble de résultats relatifs à l'état triplet.

Méthodes expérimentales. — Certains des dérivés utilisés ont été synthétisés selon des méthodes décrites par ailleurs (11). La pureté de tous les produits a été vérifiée sur chromatoplaque. Pour les mesures à 77°K, on utilise comme solvant le mélange éther, isopentane, éthanol (5/5/2) qui donne d'excellents verres. Les concentrations sont comprises entre 5.10^{-3} et 10^{-2} M. En absorption on utilise un spectrophotomètre « Cary 15 ». La phosphorescence est étudiée à l'aide d'un spectrophosphorimètre « Aminco ». Les spectres de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Varian 4502-02 »,

la source d'excitation étant une lampe « Osram HBO » 200 W, équipée d'un filtre ($\lambda > 250$ mμ).

Résultats et discussion. — Les caractéristiques de l'absorption de ces dérivés en solution éthanolique et à la température ambiante sont consignés dans le tableau I. On relève l'effet bathochrome des hydroxyles sur les positions 4, 6 et 7, l'effet le plus important étant sur le sommet 6. Pour l'hydroxy-4 coumarine, il faut noter l'effet très faible de la substitution en 3 par un groupement méthyl, benzyl ou phénoxy.

Tableau I.

	Maximun d'absorption (mμ).
Coumarine	274, 312
Hydroxy-4 coumarine	269, 281, 305, 318 (ép.)
Hydroxy-6 coumarine	279, 347
Hydroxy-7 coumarine	325
Dihydroxy-6.7 coumarine	230, 260, 300, 350
Dihydroxy-4.7 coumarine	284, 310
Diacétoxy-6.7 coumarine	273, 317, 355 (ép.)
Méthyl-3 hydroxy-4 coumarine	271, 281, 306, 320 (ép.)
Benzyl-3 hydroxy-4 coumarine	272, 282, 307, 320 (ép.)
Phénoxy-3 hydroxy-4 coumarine	282, 306, 320 (ép.)

(ép.) : épaulement.

Le tableau II résume les résultats obtenus à 77°K pour la phosphorescence et les spectres de R. P. E. Les valeurs de $D^* = (D^2 + 3E^2)^{1/2}$ qui mesurent globalement l'interaction spin-spin des deux électrons de l'état triplet, sont calculées à partir de la position de la raie de résonance en champ faible « $\Delta m = 2$ ».

L'analyse de ces résultats permet de faire les observations suivantes :

a. pour les dérivés non substitués en 4, il y a une diminution du facteur D* un déplacement de la phosphorescence vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation relative de la durée de vie de l'état triplet par rapport à la coumarine. La valeur la plus faible de D* est atteinte pour le dérivé monohydroxylé en 6. Cette variation importante d'interaction dipolaire, ainsi que le déplacement des spectres optiques permettent de conclure qu'il y a un maximum de conjugaison pour ce composé. La nature du substituant intervient puisque la di-acétylation en 6 et 7 ne conduit qu'à des modifications faibles des paramètres optiques et magnétiques;

b. l'hydroxylation en 4 conduit pour le facteur D* et la position des spectres d'absorption et d'émission à un effet inverse du précédent : le facteur D* est supérieur à celui de la coumarine, et il y a un déplacement des spectres vers les courtes longueurs d'onde. Par contre, la durée de vie de l'état triplet continue à augmenter pour atteindre des valeurs supérieures à la seconde. Il est remarquable de constater que l'adjonction d'un groupement méthyl en position 3 ne modifie pas la facteur D*; la diminution

d'interaction dipolaire est plus nette pour les groupements benzyl- et phénoxy-.

En fait, l'interprétation des variations du paramètre global D* reste difficile, celle des variations des paramètres D et E obtenues à partir des raies $\Delta m = 1$ du spectre R. P. E. pourrait plus facilement être reliée à la structure de la molécule. Nous espérons, en améliorant la sensibilité du spectromètre, pouvoir enregistrer ces spectres. L'absence de symétrie de la molécule nécessite également une étude plus détaillée pour déterminer la disposition des axes principaux du tenseur de structure fine. Les variations de la durée de vie de l'état triplet sont essentiellement liées aux variations du couplage spin-orbite dues aux modifications de densités de charge correspondant aux électrons optiques sur les hétéroatomes.

TABLEAU II.

(I) Dérivés de la coumarine.	Maximum de phosphorescence (mμ).	E_T (kcal/mole) (*).	τ(sec) (**).	$(D^2 + 3E^2)^{1/2}$ (cm⁻¹) (***).
Coumarine	467, 480, 501, 515 (ép.), 542 (ép.)	61,2	0,4	0,128
Hydroxy-7 coumarine	477, 490, 510, 550 (ép.)	59,5	0,6	0,123
Hydroxy-6 coumarine	493, 525	58	0,7	0,082
Dihydroxy-6.7 coumarine	499, 537	57,3	1,1	0,089
Acétoxy-6 coumarine	–	–	–	0,124
Diacétoxy-6.7 coumarine	470, 505	60,8	0,7	0,123
Diméthoxy-6.7 coumarine	495, 531	57,7	1,1	0,096
Hydroxy-4 coumarine	433, 445	66	1,2	0,132
Dihydroxy-4.7 coumarine	437, 455	65,4	1,7	0,129
Méthyl-3 hydroxy-4 coumarine	–	–	–	0,132
Benzyl-3 hydroxy-4 coumarine	–	–	–	0,129
Phénoxy-3 hydroxy-4 coumarine	–	–	–	0,123

(ép.) : épaulement.

(*) Les valeurs de l'énergie de l'état triplet (E_T) sont calculées à partir de la position de la première bande vibronique du spectre de phosphorescence obtenu à 77°K.

(**) Durée de vie en solution dans le mélange : éther, isopentane, éthanol (5/5/2) à 77°K.

(***) $D^{*2} = D^2 + 3E^2 = 3/4[(h\nu)^2 - (2g\beta H_{min})^2]$.

L'étude systématique de l'effet des substituants sur la structure électronique du premier état excité triplet des molécules organiques ayant des symétries simples ([10]) que nous avons entreprise par ailleurs, laisse espérer une interprétation plus quantitative de ces effets.

Dans tous les cas, la durée de vie de phosphorescence et les valeurs de D* indiquent que le premier état excité triplet de ces dérivés sont des états $\pi \rightarrow \pi^*$.

Enfin au cours de l'irradiation ($\lambda > 250$ mμ) de l'ensemble des solutions étudiées, on observe l'apparition à $g \simeq 2$, de radicaux libres du solvant. L'irradiation du solvant, dans les mêmes conditions d'intensité lumineuse

et de temps et en l'absence du dérivé coumarinique, ne permet pas d'observer ces même radicaux. Ce résultat est la conséquence d'une photosensibilisation par le dérivé phosphorescent comme cela a été souligné par différents auteurs et dont le mécanisme biphotonique a été précédemment étudié [(12), (13), (14)].

(*) Séance du 6 mai 1968.

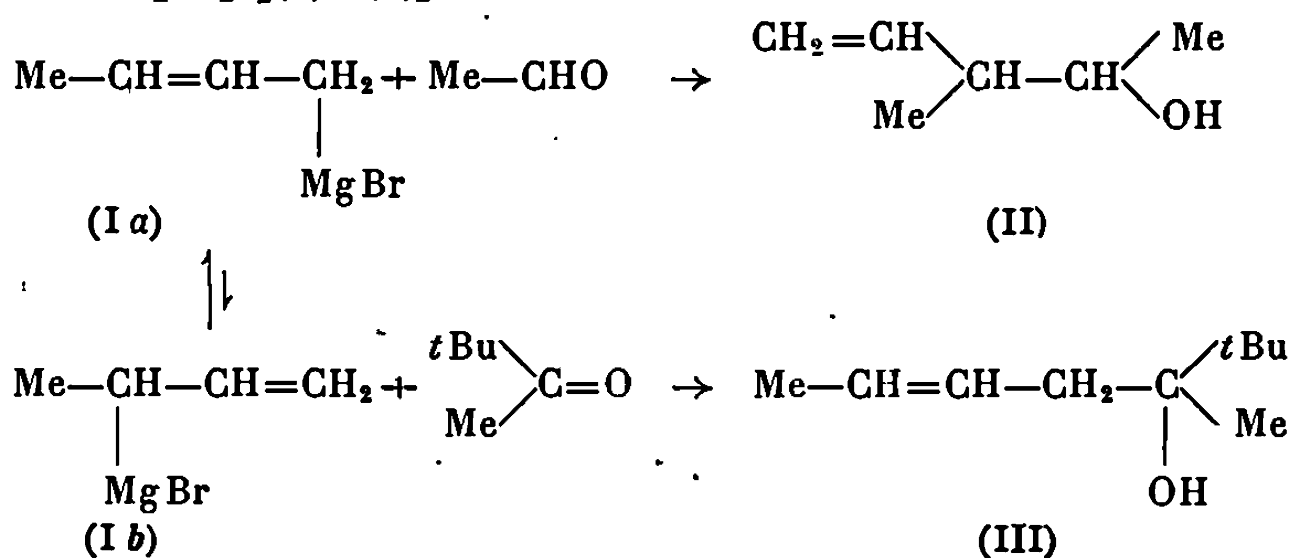
(1) R. Anet, *Canad. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1249.
(2) G. O. Schenck, I. von Wilucki et C. H. Krauch, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1409.
(3) C. H. Krauch, S. Farid et G. O. Schenck, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 625.
(4) A. Mustafa, M. Kamel et M. A. Allam, *J. org. Chem.*, 1957, p. 888.
(5) J. Bowyer et Z. N. Porter, *Austral. J. Chem.*, 19, 1966, p. 1455.
(6) J. W. Hanifin et E. Cohen, *Tetrahedron Letters*, 13, 1966, p. 1419.
(7) L. Musajo, G. Rodighiero, A. Breccia, F. Dall'Acqua et G. Malesani, *Photochem. Photobiol.*, 5, 1966, p. 739.
(8) G. S. Hammond, C. A. Stout et A. A. Lamola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3103.
(9) H. Morrison, H. Curtis et T. Mc Dowell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5415.
(10) J. P. Grivet et M. Ptak, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 972.
(11) B. S. Kirkiacharian, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1966.
(12) S. Siegel et K. J. Eisenthal, *J. Chem. Phys.*, 42, 1964, p. 2494.
(13) P. Douzou et M. Ptak, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1681.
(14) Kh. S. Bagdasarian, Z. A. Sinitsyna et V. I. Muromtsev, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 153, 1963, p. 374.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle, associé au C. N. R, S., 63, rue de Buffon, Paris, 5e et Centre de Biophysique moléculaire, La Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de buténylmagnésium sur les nitriles. Formation de cétones ramifiées.* Note (*) de MM. **Hugh Felkin** et **Georges Roussi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le magnésien obtenu à partir du bromure de crotyle réagit avec l'acétonitrile et le benzonitrile pour conduire, après hydrolyse acide, aux cétones éthyléniques (VI) de structure ramifiée; il se forme au plus 3 % des isomères linéaires (IV).

Le bromure de buténylmagnésium [C_4H_7MgBr, (I)] réagit avec la plupart des substrats électrophiles (aldéhydes, cétones, esters, époxydes, anhydride carbonique) pour donner des composés possédant une structure ramifiée [(II), par exemple]; ce n'est que lorsque le substrat est très encombré que l'on obtient une quantité importante de produit à structure linéaire [(III), par exemple] [(1), (2)] :



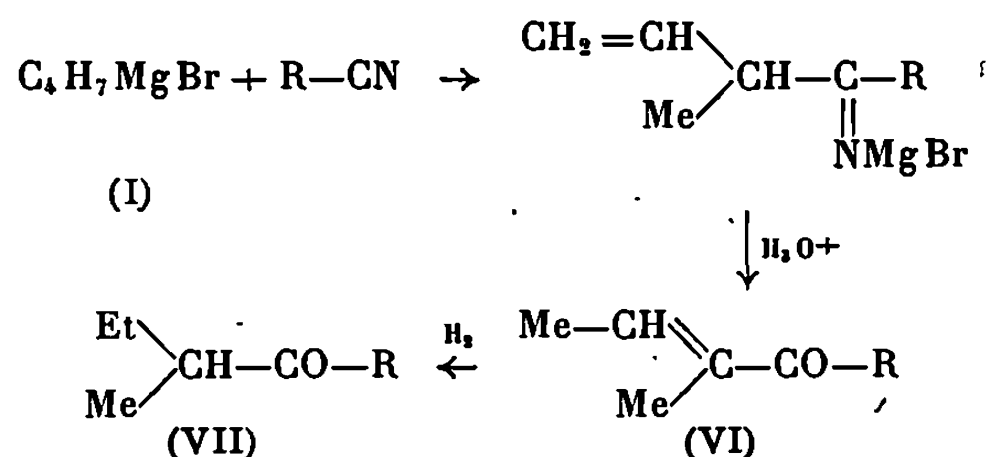
Le mécanisme S_E2' (3) rend compte de ces résultats, en faisant intervenir, dans le second cas, l'isomère secondaire (I *b*) présent, dans le réactif (I), en équilibre avec l'isomère primaire (I *a*) largement prépondérant (2).

Les nitriles, composés peu encombrés, ne semblaient pas devoir, *a priori*, se comporter envers les organomagnésiens allyliques, différemment des aldéhydes auxquels ils ressemblent. Il existe cependant dans la littérature (4) des indications selon lesquelles le bromure de buténylmagnésium réagirait avec les nitriles pour donner, après hydrolyse, les seules cétones linéaires (IV). Ce résultat, qui constituerait une exception à la transposition allylique observée avec ces magnésiens dans les cas où la contrainte stérique n'intervient pas, nous a conduits à réexaminer cette réaction.



La condensation entre deux nitriles (acétonitrile et benzonitrile) et le magnésien (I), obtenu à partir du bromure de crotyle, a conduit, après

hydrolyse acide prolongée, aux cétones éthyléniques ramifiées (VI) (R = Me et Ph). Dans le cas de l'acétonitrile, on isole également un peu de cétone ramifiée β, γ-éthylénique.



Les cétones éthyléniques (VI), identifiées par spectrographies infrarouge et R. M. N., ont été hydrogénées en cétones saturées correspondantes (VII) (R = Me et Ph), lesquelles ont été identifiées à des échantillons authentiques.

Les temps de rétention à la C. P. G. des cétones linéaires saturées (V) (R = Me et Ph) étant dans les deux cas différents de ceux des cétones ramifiées correspondantes (VII), nous avons pu montrer que la quantité de cétone linéaire (IV) formée au cours de la réaction ne dépasse pas 3 %.

Les nitriles se comportent donc envers les organomagnésiens allyliques comme les autres substrats électrophiles peu encombrés ([5]).

Partie expérimentale. — A 90 mmoles de magnésien obtenu à partir du bromure de crotyle [et exempt d'octadiènes ([6])] on ajoute goutte à goutte, à — 10°, 3,36 g (82 mmoles) d'acétonitrile dissous dans 30 ml d'éther. La solution est versée sur de la glace contenant un excès d'acide chlorhydrique, puis le mélange est agité pendant 4 jours. On isole 3,80 g (47 %) d'un mélange de cétones, $É_{14}$ 32-35°, n_D^{25} 1,4439, contenant 84 % d'isomère conjugué (VI) (R = Me) et 16 % d'isomère β, γ-éthylénique.

L'extraction des eaux mères alcalinisées conduit à 0,9 g (14 %) d'un mélange d'amines, $É_{12}$ 65°, résultant de l'attaque d'une seconde molécule de réactif sur le sel d'imine intermédiaire.

1 g du mélange de cétones, dissous dans 3 ml de méthanol contenant 50 mg de Pd 5 % sur C, est hydrogéné. Après extraction par du pentane et distillation, on obtient 0,56 g (56 %) de cétone (VII) (R = Me), É 117°,5, identique à un échantillon authentique.

Le même mode opératoire que ci-dessus, appliqué à 92,5 mmoles de magnésien et 8,65 g (84 mmoles) de benzonitrile, conduit, après hydrolyse, à 10,45 g (78 %) de cétone (VI) (R = Ph), $É_{13}$ 118,5-121°, n_D^{25} 1,5440. On isole d'autre part 0,85 g (9 %) d'amines, $É_{12}$ 131°.

L'hydrogénation, en présence de 150 mg de Pd 5 % sur C, de 2 g de cette cétone, conduit à 1,83 g (90 %) de cétone (VII) (R = Ph), $É_{12}$ 106-107°, contenant 20 % d'alcool saturé correspondant. Par chromatographie

sur Al_2O_3 on obtient la cétone pure, $É_{12}$ 106°, n_D^{25} 1,5111, identique à un échantillon préparé par oxydation chromique de l'alcool obtenu par action du bromure de sec-butylmagnésium sur le benzaldéhyde.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) R. H. De Wolfe et W. G. Young, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 753; M. Andrac, F. Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac, P. Miginiac et C. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1385.

(2) R. H. De Wolfe et W. G. Young, in *The Chemistry of Alkenes*, edited by S. Patai, Interscience, New York, 1964, p. 727.

(3) M. Gielen et J. Nasielski, *Ind. chim. belge*, 29, 1964, p. 767; H. Felkin et G. Roussi, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4153.

(4) M. Andrac, *Ann. Chim.*, [13], 9, 1964, p. 287.

(5) Nous venons d'apprendre (P. Miginiac, Communication personnelle, 22 mars 1968) que P. Miginiac et C. Bouchoule ont effectué une étude beaucoup plus étendue que la nôtre sur la réaction entre différents organométalliques allyliques et les nitriles, et qu'ils sont parvenus à la même conclusion.

(6) B. Gross et C. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3610.

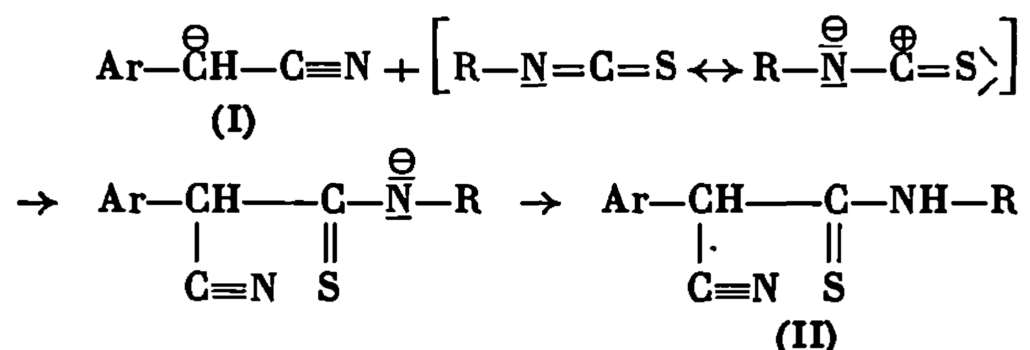
(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Arylthiocyanacétamides*. Note (*) de M. MARCEL PESSON, Mme SUZANNE GEIGER et M. YVES PERSON, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les arylthiocyanacétamides N-substitués sont aisément obtenus, en milieu polaire aprotique, par addition nucléophile des carbanions d'arylacétonitriles sur les isothiocyanates.

Les carbanions dérivant de composés à méthylène réactif conduisent, par addition nucléophile sur les isothiocyanates, à des thioamides N-substitués. Cette réaction, déjà ancienne, a fait récemment l'objet de nouveaux travaux [(1), (2)]; elle est aisément réalisée à partir de nombreux composés tautomérisables tels que β-dicétones, esters β-cétoniques, dérivés maloniques, souvent dans l'éthanol, en présence d'éthylate de sodium [(3), (4)], ou en milieu inerte (éther ou solvant benzénique), en présence de sodium (5). Plus récemment, on a utilisé comme agents alcalins le tertiobutylate de potassium, l'amidure de lithium, la triéthylamine et comme solvants respectifs le mélange butanol tertiaire-tétrahydrofuranne, le diméthylformamide (D. M. F.) et l'acétonitrile (6).

A notre connaissance, cette réaction ne paraît pas avoir été appliquée aux arylacétonitriles dont les carbanions (I) devraient conduire, par addition sur les isothiocyanates, aux arylthiocyanacétamides N-substitués (II) :



L'intérêt éventuel des composés (II) comme fongicides nous a amenés à étudier leur obtention par ce procédé. Nos premiers essais ont porté sur la réaction du phénylacétonitrile avec l'isothiocyanate de phényle. Dans l'éthanol bouillant, en présence d'éthylate de sodium, le seul produit isolé est le phénylthiouréthanne, formé par réaction de l'isothiocyanate avec le solvant. Dans le butanol tertiaire au reflux, en présence de tertiobutylate de sodium, le phénylthiocyanacétanilide (II, $Ar = R = C_6H_5$) n'est obtenu qu'avec un faible rendement (10 %) (7).

L'emploi de solvants polaires aprotiques à forte constante diélectrique a permis d'améliorer sensiblement la réaction. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le diméthylsulfoxyde (D. M. S. O.), à température ordinaire : le phénylacétonitrile (0,11 mole) est ajouté à une suspension de tertiobutylate de sodium (0,11 mole) dans le D. M. S. O. (60 cm^3);

l'isothiocyanate de phényle (0,1 mole) est introduit goutte à goutte, en maintenant la température $\leq 25^{o}$. Après agitation 1 h à 20°, dilution par l'eau, acidification, extraction à l'éther, évaporation du solvant et recristallisation du résidu dans le benzène, le phénylthiocyanacétanilide, F 105° est obtenu avec un rendement de 81 %. Spectre ultraviolet [8] : λ_{max} 309 nm, $\varepsilon = 10\,285$; spectre infrarouge (KBr); 3 280 cm^{-1}, ν(NH); 2 255 cm^{-1}, $\nu(C{\equiv}N)$; 1405 et 1120 cm^{-1}, $\nu\left(\overset{|}{-N}-\overset{|}{C}=S\right)$. Le rendement est abaissé, si la réaction est conduite à température plus élevée (44 % à 40°, 5,5 % à 80°).

L'utilisation de l'acétonitrile permet également un bon rendement (80 %). Ce dernier est abaissé (50-55 %) lorsqu'on opère dans le D. M. F. ou le H. M. P. T. qui rendent la purification du thioamide plus délicate.

Le phénylacétonitrile, condensé avec différents isothiocyanates d'aryles, dans les conditions décrites ci-dessus, a conduit aux thioanilides dont les constantes physiques sont décrites dans le tableau I.

TABLEAU I.

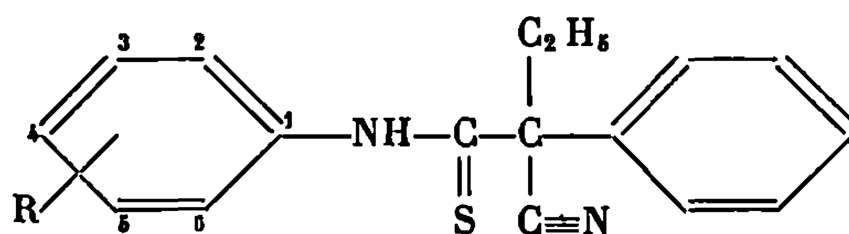
R.	Rdt (%).	F (°C).	Ultraviolet (éthanol) (nm). λ_{max}.	ε_{max}.	Infrarouge (KBr) (cm^{-1}). ν(NH).	$\nu(C{\equiv}N)$.	$\nu\left(-\underset{|}{N}-\underset{|}{C}=S\right)$.
CH_3—2'...	77,5	101	280	10 285	3 300	2 240	1 415 1 110
Cl—4'.....	68,5	155	310	12 030	3 290	2 250	1 415 1 105
Cl—2'.....	46	98	281	8 880	3 250	2 260	1 395 1 120
Cl—3'.....	49	98	308	11 080	3 320	2 250	1 405 1 105
NO_2—4'...	41	187 (déc.)	342	16 630	3 280	2 260	1 420 1 110

Les isothiocyanates d'alkyles et de cycloalkyles se prêtent également bien à la réaction : la condensation du phénylacétonitrile et des isothiocyanates de méthyle, *n*-butyle et cyclohexyle a fourni respectivement le N-méthylphénylthiocyanacétamide, F 98° (Rdt 40 %), le N-butylphényl-

thiocyanacétamide, F 64° (Rdt 67 %) et le N-cyclohexylphénylthiocyanacétamide, F 92° (Rdt 56,5 %).

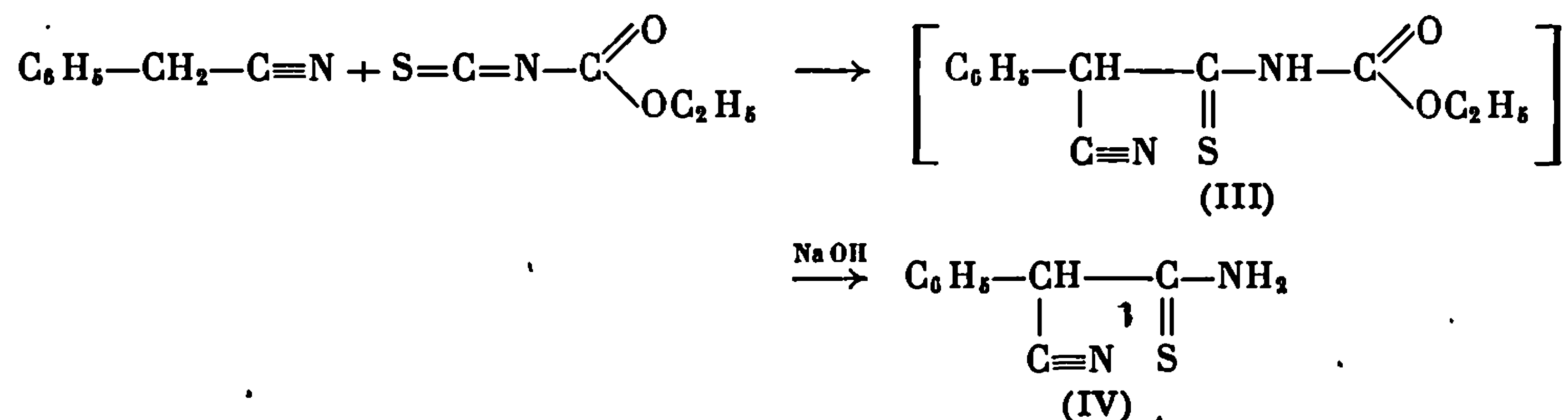
La substitution d'un hydrogène méthylénique du phénylacétonitrile par un radical alkyle ne diminue pas sensiblement la réactivité vis-à-vis des isothiocyanates : le tableau II donne les rendements obtenus par condensation du phényl-2 butyronitrile avec quelques isothiocyanates d'aryles et les constantes des thioamides correspondants.

TABLEAU II.



R.	Rdt (%).	F (°C).	Ultraviolet (éthanol) (nm). λ_{max}	ε_{max}	Infrarouge (KBr) (cm⁻¹). ν(NH).	ν(C≡N).	ν(—N—C=S).
H.........	77,5	82	297	8 075	3 280	2 250	1 380 1 125
CH_3—2....	71	137	279	8 625	3 260	2 250	1 385 1 110
Cl—4......	51	118	303	8 595	3 305	2 240	1 360 1 090

La réaction a été mise à profit pour l'obtention du phénylthiocyanacétamide primaire (IV), F 158°. Spectre ultraviolet : λ_{max} 274 nm (ε 10 000); spectre infrarouge (KBr) : ν(NH), 3 385, 3 260, 3 180 cm^{-1}; ν(C≡N), 2 250 cm^{-1}.



La condensation du phénylacétonitrile avec l'isothiocyanate de carbéthoxyle conduit au N-carbéthoxyphénylthiocyanacétamide (III), qui n'a pas pu être isolé à l'état cristallisé; son hydrolyse par la soude aqueuse conduit au thioamide primaire (IV) avec un faible rendement (7,7 %).

Aucun des arylthiocyanacétamides synthétisés n'a montré d'action antifongique marquée.

(*) Séance du 29 avril 1968.
(1) W. WALTER et K. D. BODE, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 517.
(2) J. SOTIROPOULOS, A. M. LAMAZOUÈRE et P. BEDOS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 99; G. BARNIKOW et coll., *J. prakt. Chem.*, 35, 1967, p. 302.
(3) A. MICHAEL, *J. prakt. Chem.*, 1887, p. 449.
(4) S. RUHEMANN, *J. Chem. Soc.* (London); 93, 1908, p. 621.
(5) D. E. WORRALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1918, p. 415.
(6) J. GOERDELER et U. KEUSER, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3106.
(7) Les rendements sont exprimés en produits purifiés. Tous les composés décrits ont donné des résultats analytiques satisfaisants. Les points de fusion sont pris au bloc Köfier.
(8) Les spectres ultraviolets sont déterminés dans l'éthanol absolu.

(*Laboratoire de recherches,*
159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine. Hauts-de-Seine.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle du solvant dans l'absorption de gaz par les tamis moléculaires en suspension.* Note (*) de MM. **Raymond Wallaert** et **Daniel Defives**, présentée par M. Georges Champetier.

L'absorption dans les tamis moléculaires, de molécules ni polaires, ni polarisables, peut être freinée ou inhibée par l'utilisation comme agent de suspension d'un liquide non adsorbable dont la molécule possède un groupement polaire susceptible d'être fixé solidement à l'entrée des cavités. Cette adsorption est moins gênée si les molécules sont suffisamment petites ou possèdent elles-mêmes un groupement polaire.

Les tamis moléculaires sont des adsorbants microporeux appartenant à la classe des zéolithes. Chimiquement, ce sont des silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux dont le système cristallin conserve, après déshydratation, une structure constituée par un réseau de cavités reliées entre elles par des pores de même diamètre. Ces adsorbants sont présentés dans le commerce sous forme de poudre d'une granulométrie moyenne de 0,5-5 μ, où de granulés confectionnés à partir de la poudre avec ou sans liant argileux.

Les tamis moléculaires conservent des propriétés adsorbantes au sein d'un solvant dont les molécules sont trop grosses pour pénétrer dans les cavités. Plusieurs auteurs ont étudié la cinétique d'absorption, sur tamis moléculaires en granulés, d'hydrocarbures en solution dans un solvant et ont trouvé que ce dernier pouvait influencer l'évolution du processus [([1]), ([2]), ([3])]. La présente Note apporte quelques résultats obtenus en ce domaine.

Les tamis moléculaires utilisés dans toutes nos expériences sont des tamis « Linde » 4 A ou 5 A en poudre. Cette poudre a été activée, avant chaque essai, par chauffage à 400°C sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Nous avons employé un réacteur en verre, thermostaté, et agité au moyen d'un appareil à secousses à vitesse variable N. La mesure des cinétiques d'absorption a été effectuée au moyen de deux techniques différentes selon que le soluté était liquide ou gazeux. Pour les solutés, liquides à températures ambiante, il s'agit d'une méthode volumétrique à pression constante donnant le volume absorbé en fonction du temps. Pour les solutés gazeux, nous avons utilisé au contraire, une technique à volume constant et pression variable, celle-ci étant mesurée par un manomètre à membrane et transmise à un appareil enregistreur.

Nous avons étudié l'absorption concurrentielle de l'heptane et de l'azote par une suspension de tamis 5 A dans un solvant apolaire : le benzène,

puis dans un solvant polaire : l'alcool benzylique. Le tamis 5 A adsorbe beaucoup plus fortement l'heptane que l'azote à température ordinaire, le premier déplaçant le second au cours d'adsorptions successives, c'est bien ce qu'on observe avec une suspension de ces tamis dans le benzène. En outre, nous constatons que l'azote diffusant plus vite est adsorbé dans une première étape, qui dure environ 120 s; l'heptane ayant alors accès aux cavités désorbe assez rapidement les deux tiers de l'azote (*fig.* 1 *a*). Dans une deuxième expérience, nous avons opéré de la même manière avec l'alcool benzylique et cette fois, l'azote n'est plus désorbé. Nous avons

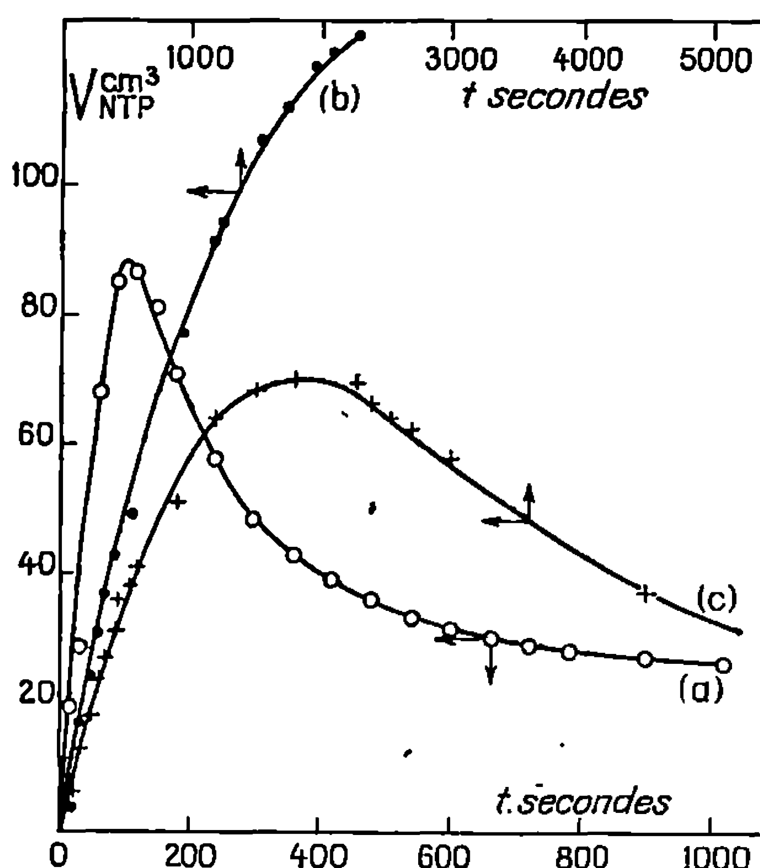


Fig. 1.

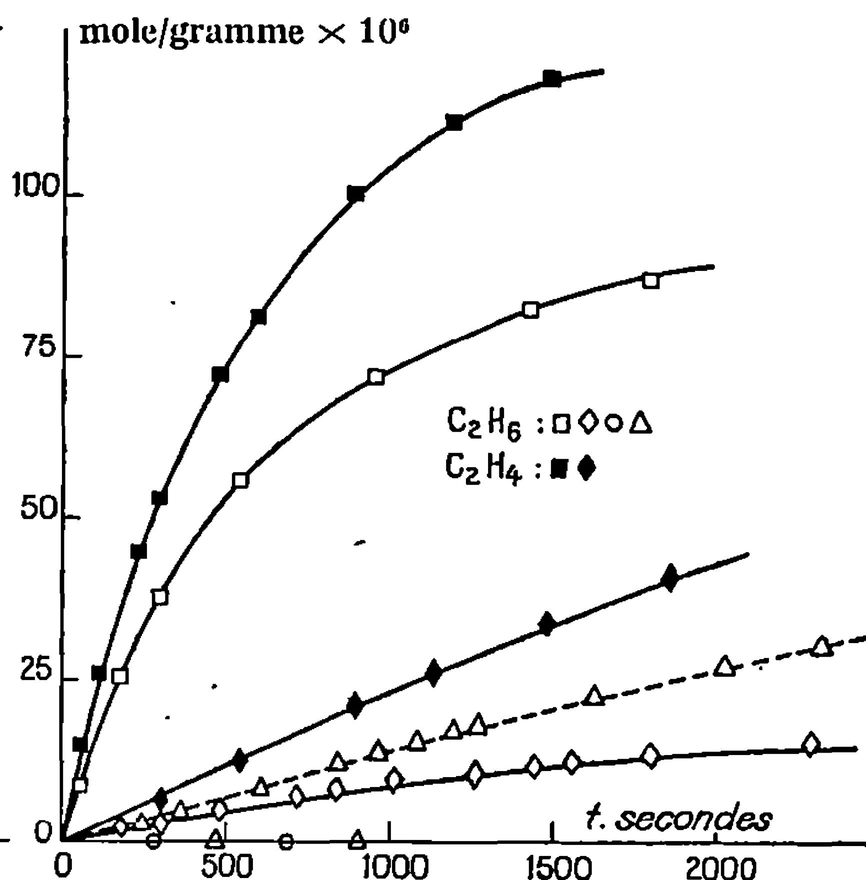


Fig. 2.

Fig. 1. — Cinétique d'absorption à pression constante.

(*a*) $5\,A + C_6H_6 + N_2 + n\text{-}C_7H_{16}$;

(*b*) $5\,A + C_6H_5CH_2OH + n\text{-}C_7H_{16} + N_2$;

(*c*) $5\,A + C_6H_5CH_2OH + N_2 + C_4H_9OH$.

Fig. 2. — Cinétique d'absorption à volume constant : — 30°C (—) et 50°C (---). Tamis 4 A en suspension dans le cétane (□), alcool benzylique (◇), alcool phényléthylique (○), alcool phénylpropylique (△).

confirmé ce blocage de l'heptane à l'entrée des cavités par l'expérience suivante : la suspension de tamis dans l'alcool benzylique, est agitée en présence d'heptane seul; puis, mise en contact d'une atmosphère d'azote, le dernier est absorbé (*fig.* 1 *b*). Si maintenant dans notre deuxième expérience, nous remplaçons l'heptane par l'alcool *n*-butylique, ce dernier désorbe l'azote (*fig.* 1 *c*).

La différence de comportement entre l'alcool benzylique et le benzène peut s'expliquer de la manière suivante. On sait qu'à poids moléculaire égal, une molécule s'adsorbe d'autant plus sur un tamis moléculaire qu'elle est plus polaire ou plus polarisable et ceci reste sans doute vrai à la surface

des cristaux dans le cas de molécules trop grosses pour pénétrer dans les cavités. La molécule d'alcool benzylique est plus fortement adsorbée que celle de benzène par suite de l'affinité supplémentaire de son groupement OH pour les cations de la surface due à l'élcctronégativité de l'oxygène de ce groupement. Par suite, l'adsorption de l'heptane à la surface des tamis est réduitè; toutefois, celle de l'azote doit l'être bien davantage sans pourtant que sa diffusion à l'intérieur des tamis soit empêchée. Il faut donc admettre que lorsqu'une molécule d'alcool benzylique libère l'entrée d'une cavité, il n'est pas possible à une molécule d'heptane située au voisinage de s'y glisser, soit parce qu'elle est dans l'impossibilité d'adopter une configuration favorable en présence de l'alcool, soit parce qu'elle ne peut rester adsorbée le temps de diffuser à l'intérieur des cavités sans être délogée par lui. Au contraire, l'azote, à cause de sa petite taille, est susceptible d'être adsorbé dès qu'il se trouve au voisinage d'une cavité libérée. Quant à l'alcool *n*-butylique, son adsorption est rendue possible qar le fait que son groupement hydroxyle lui permet de s'adsorber solidement à la surface du solide et dans une position favorable à sa pénétration dans les cavités.

Nous avons également étudié l'absorption de l'éthane et de l'éthylène par une suspension de tamis moléculaires 4 A dans le cétane et dans des alcools aromatiques (benzylique, phényléthylique et phénylpropylique). Ces gaz ont le même diamètre moléculaire critique (4,2 Å) (1) comparable au diamètre d'ouverture des tamis 4 A, mais s'adsorbent différemment, l'éthylène étant plus fortement adsorbé que l'éthane bien qu'il soit moins condensable, en raison de l'interaction de ces électrons π avec les cations présents dans les cavités. En suspension dans le cétane, les tamis 4 A absorbent facilement l'éthane et l'éthylène et plus rapidement ce dernier. Dans les alcools aromatiques, ils absorbent encore l'éthylène à vitesse convenable tandis que l'absorption de l'éthane déjà très réduite (à 30°C) dans l'alcool benzylique, est complètement empêchée dans les autres alcools (*fig.* 2). En revanche, si l'on opère à 50°C, l'absorption de l'éthane se manifeste à nouveau (*fig.* 2).

Ces résultats sont comparables à ce qui a été obtenu avec l'heptane et l'alcool butylique dans le cas des tamis 5 A. L'éthane, comme l'heptane, voit son adsorption inhibée par un alcool aromatique — d'autant plus que le groupement OH de l'alcool est situé à l'extrémité d'une chaîne plus longue — et, comme lui, ne parvient pas à s'adsorber à la surface le temps d'adopter une configuration favorable à sa pénétration dans les cavités. Quand la température augmente, la vitesse de diffusion à l'intérieur des tamis augmente et le comportement de l'éthane ressemble à celui de l'azote dans le cas des tamis 5 A. Quant à l'éthylène, sa molécule est moins facilement délogée de la surface par une molécule d'alcool et elle s'y trouve sans doute, comme dans le cas de l'alcool butylique, dans une position favorable à sa diffusion.

Les cétones ont également été citées comme agents d'inhibition. Ainsi l'absorption par les tamis 5 A du dodécane normal en solution dans le cyclohexanone est considérablement ralentie par rapport à ce qui se passe dans le chlorobenzène ([6]). L'acétone et la méthyléthylcétone ([2]) produisent des effets comparables avec le n-heptane et le n-octane mais il faut noter que les tailles de ces molécules leur permettent de pénétrer dans les cavités. En revanche, les alkylbenzènes ne sont pas inhibiteurs [([2]), ([5]), ([7])], ce qui semble indiquer que ces molécules ne s'adsorbent pas à la surface des tamis par fixation de leur groupement alkyl à l'intérieur de l'adsorbant, à la différence de ce qui se passe lorsque ce groupement est terminé par un radical OH.

En conclusion, les molécules non adsorbables dans les tamis moléculaires mais possédant un groupement polaire susceptible de les fixer solidement à l'entrée des cavités peuvent gêner considérablement l'adsorption de molécules adsorbées. Ceci ne se produit pas si ces dernières sont suffisamment petites ou possèdent elles-mêmes un groupement actif susceptible de les orienter dans une position favorable à leur diffusion à l'intérieur de l'adsorbant.

(*) Séance du 22 avril 1968.

([1]) R. M. BARRER, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 1945, p. 130.
([2]) A. LAURENT, *Étude de l'adsorption sur tamis moléculaires* (*Thèse*, p. 35).
([3]) MIKHAILOV et LOKTIONAVA, *Chimie et technologie des carburants et lubrifiants*, U.R.S.S., 11, 1963, p. 4-10.
([4]) BRECK, EVERSOLE et MILTON, *Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.
([5]) J. G. O'CONNOR, F. H. BUROW et M. S. NORRIS, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 82.
([6]) ALEKSANDROV et LARIONOV, *Zum. Fiz. Khim.*, 6, 1967, p. 1511.
([7]) R. WALLAERT, *Thèse* (à paraître).

(*Institut Français du Pétrole, Division Physicochimie appliquée, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse de la microstructure des polyisoprènes par spectrophotométrie infrarouge : détermination du coefficient d'absorption molaire de la vibration δ_{oop} du groupe vinyle des additions 1.2 à 906 cm^{-1}*. Note (*) de MM. **François Assioma** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié à 906 cm^{-1}, en fonction de la largeur spectrale de fente, le coefficient d'absorption molaire relatif à la vibration de déformation hors du plan δ_{oop} des groupes vinyles des additions 1.2 dans les polyisoprènes en solution dans CS_2.

Dans les Notes précédentes [(1), (2), (3)] nous avons résolu le problème du dosage des contributions relatives des modes d'additions 1.4 *cis* 1.4 *trans* et 3.4 dans les polyisoprènes de synthèse. En suivant un processus analogue à celui qui a été utilisé pour étudier les additions 3.4, nous avons déterminé le coefficient d'absorption molaire de la vibration δ_{oop} du groupe vinyle des additions 1.2 à 906 cm^{-1}.

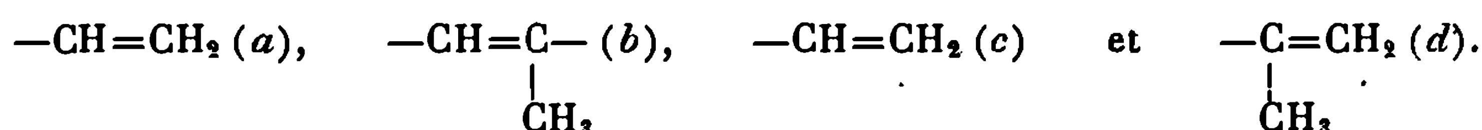
Analyse de la microstructure des échantillons par R. M. N. — Nous disposions de six échantillons de polyisoprènes riches en additions 1.2 et 3.4. Les trois premiers ont été obtenus en amorçant la polymérisation en milieu très polaire (hexaméthylphosphotriamide) par le calcium (4) et les trois autres par des catalyseurs type Ziegler-Natta (5). Leur microstructure a été déterminée par R. M. N. grâce à l'emploi d'un spectromètre « Varian HA 100 ». Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Détermination de $\varepsilon_{1.2}^{906}$ *pour* S* = 1,7 cm^{-1}.

Échantillon n°	cg/100 cm³.	% 1.2.	$\log \frac{I_0}{I}$.	$\varepsilon_{1.2}^{906}$ (mole^{-1}.l.cm^{-1}).
1	47,2	32	0,272	117
2	51,5	30	0,288	127
3	53,7	34	0,353	125
4	48,3	41	0,363	118
5	50,7	49	0,485	126
6	47,9	46	0,418	123

On peut voir sur l'exemple de la figure 1 que la détermination des teneurs relatives en additions 1.4 total, 1.2 et 3.4 est délicate par suite du recouvrement des pics dus respectivement aux protons



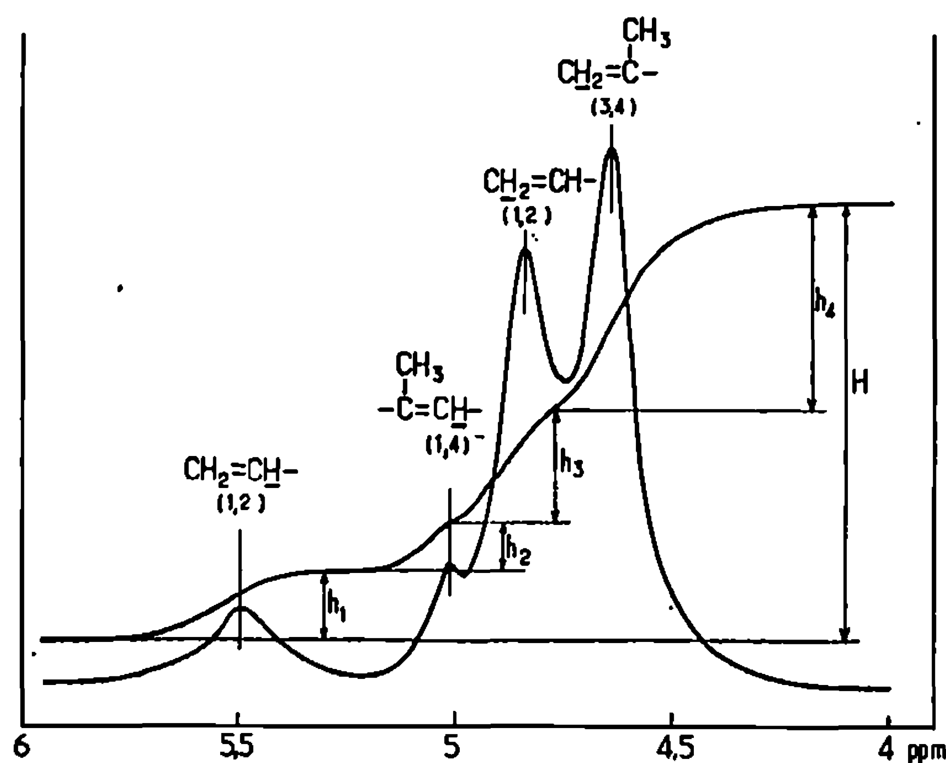


Fig. 1. — Spectre de R. M. N. d'un polyisoprène 1.2 + 3.4 + 1.4 *trans* avec la courbe d'intégration (solution dans CCl_4).

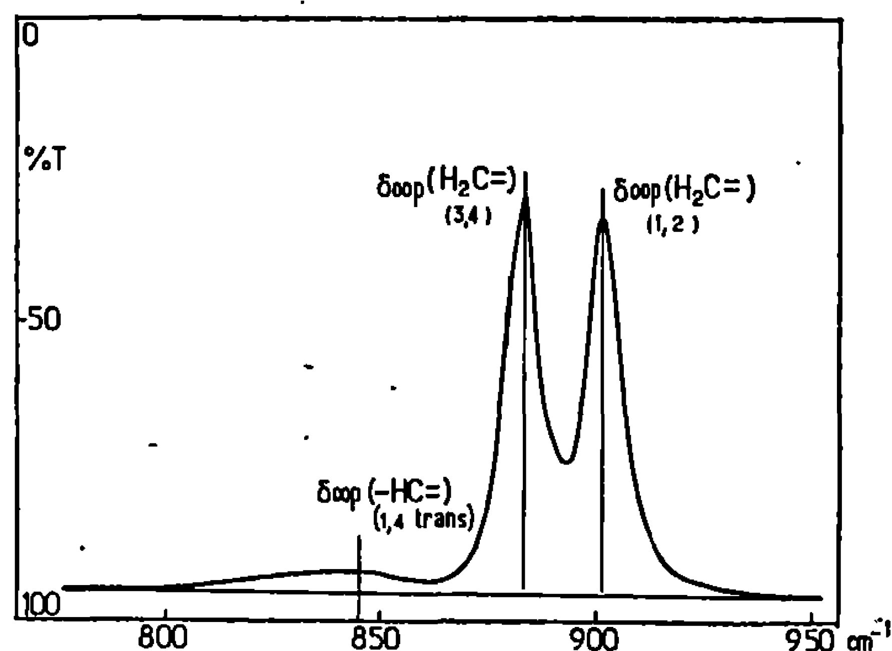


Fig. 2. — Spectre infrarouge d'un polyisoprène 1.2 + 3.4 + 1.4 *trans* : absorptions $\delta_{oop}(H_2C=)$ des additions 1.2 et 3.4 et $\delta_{oop}(—HC=)$ des additions 1.4 *trans*, solution à 0,5 g/100 cm³ dans CS_2, cellules de 1 mm d'épaisseur.

Le mode opératoire du calcul des pourcentages des différents modes d'addition, ainsi que le calcul des pourcentages globaux d'insaturation ont été faits suivant la manière décrite dans une Note précédente [2].

Détermination de la valeur $\varepsilon_{1.2}^{906}$ *en fonction de* S^*. — Les expériences ont été faites avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 125 en utilisant des cellules d'épaisseur $e \simeq 0,1$ cm à fenêtres de KBr et des solutions de 0,5 g/100 cm³ de polymère dans CS_2. Un exemple de spectre est donné sur la figure 2.

1° Nous avons tout d'abord opéré à largeur spectrale de fente constante afin de vérifier qu'en introduisant dans les calculs les taux d'additions 1.2 fournis par les expériences précédentes, le dépouillement des spectres infrarouges permettait bien de retrouver une seule et même valeur de $\varepsilon_{1.2}^{906}$. Comme dans le cas des additions 3.4, les calculs ont été faits en prenant

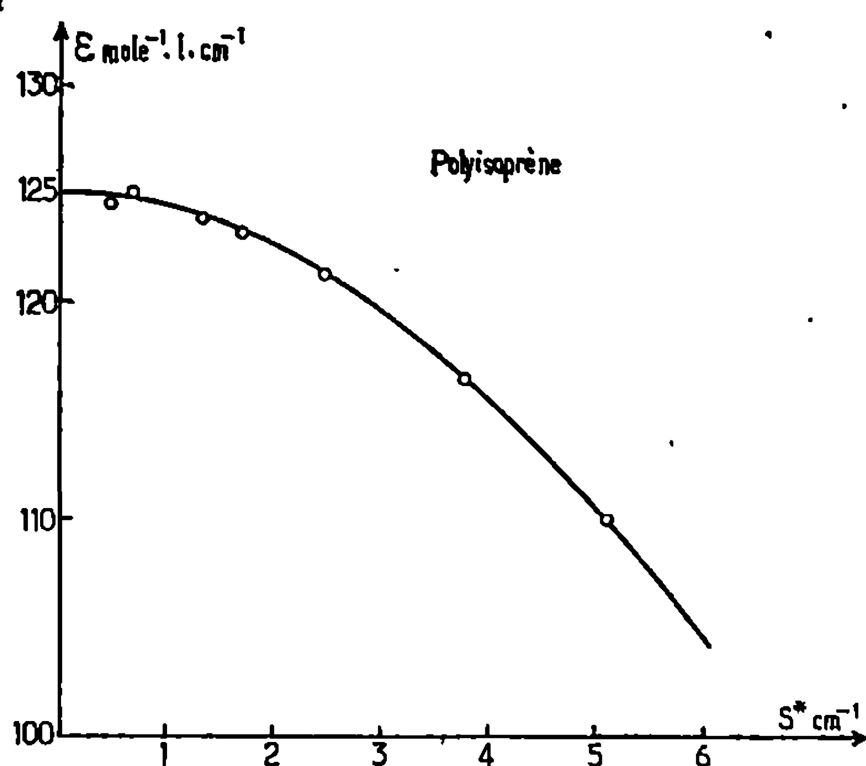


Fig. 3. — Courbe de variation de $\varepsilon_{1.2}^{906}$ en fonction de S*.

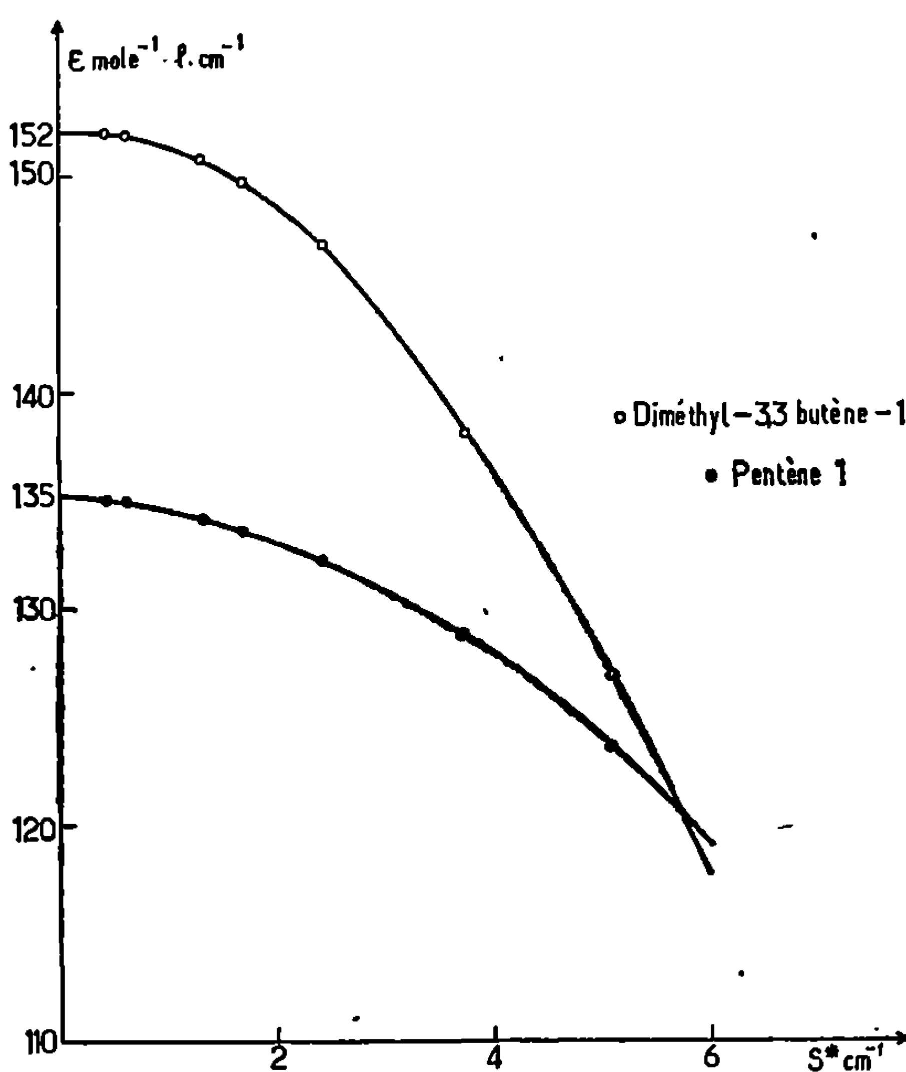


Fig. 4. — Courbe de variation de $\varepsilon_{1.2}^{906}$ en fonction de S*.

comme ligne de base la droite tracée entre les fréquences 940 et 760 cm^{-1} qui est quasiment horizontale. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour $S^* = 1{,}7$ cm^{-1} sont portés dans le tableau I.

On voit que l'écart par rapport à la valeur moyenne 123 $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ reste inférieur à 3 %, c'est-à-dire qu'il est de l'ordre des erreurs d'expériences.

2° Nous avons ensuite déterminé la courbe de variation de $\varepsilon_{1.2}^{906}$ en fonction de S* dans le domaine des valeurs comprises entre 0,5 et 5,6 cm^{-1} couvert par l'appareil. Cette courbe est tracée sur la figure 3. On voit que

la valeur théorique $^{*}\varepsilon_{1.2}^{906}$ qui correspondrait à l'usage d'un rayonnement monochromatique est pratiquement atteinte pour $S^{*} \leqq 1$ cm^{-1}.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Comme nous l'avions fait précédemment avec d'autres oléfines jouant le rôle de modèles des additions 3.4, nous avons répété les expériences de spectrophotométrie infrarouge avec le pentène-1 et le diméthyl-3.3 butène-1. Ces deux oléfines avaient été utilisées, parmi d'autres, par Richardson et Sacher (6) pour étalonner les absorptions relatives aux additions 1.2 à l'époque où des polyisoprènes riches en additions 1.2 étaient inacessibles. Nous avons contrôlé leur pureté par chromatographie en phase gazeuse.

Contrairement au cas des oléfines modèles des additions 3.4 on voit sur la figure 4, que la largeur spectrale de la bande d'absorption est suffisante pour que la détermination de la valeur de $\varepsilon_{1.2}^{906}$ pour une fente infiniment fine soit possible par extrapolation des résultats expérimentaux. Cette étude montre bien l'importance de la nature du radical porteur du groupe vinyle sur les résultats et de ce fait, les dangers de l'emploi de molécules modèles dans l'analyse quantitative de la microstructure des polymères par spectrophotométrie infrarouge. Elle confirme nos résultats antérieurs.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) F. ASSIOMA, J. CORNIBERT et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1025.

(2) F. ASSIOMA et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 195.

(3) F. ASSIOMA et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 369.

(4) Échantillons de N. Mayer, Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.

(5) Échantillons de MM. P. Teyssie, F. Dawans, G. Delheye et J. Durand, Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.

(6) N. S. RICHARDSON et J. SACHER, *J. Polymer Sc.*, 10, 1953, p. 353.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Croissance et amortissement des espèces paramagnétiques dans le polyméthacrylate de méthyle irradié.* Note (*) de

MM. **Roland Lefebvre**, **Jean Maruani** (1), Mlle **Emilienne Bréhéret** et M. **Roland Coelho**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié la croissance, l'amortissement et la transformation des espèces paramagnétiques dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) vitreux pendant et après irradiation X. La présence de radicaux « peroxyle » a été observée aux faibles doses, mais les cinétiques usuelles semblent inadéquates pour expliquer l'évolution de ces radicaux.

1. Introduction. — Les radicaux peroxyles, qui résultent de la réaction entre centres paramagnétiques produits par irradiation dans les polymères avec les molécules d'oxygène présentes ou introduites dans ce polymère peuvent être détectées par résonance paramagnétique électronique. Lorsque ces radicaux sont orientés au hasard, leur spectre caractéristique de résonance paramagnétique électronique est asymétrique, sans structure hyperfine, et le tenseur g a pour composantes $g_{\parallel} = 2{,}034$ et $g_{\perp} = 2{,}0045$. Ce spectre est à peu près identique quelle que soit l'espèce polymérique étudiée.

Des travaux antérieurs ont montré que ces radicaux peroxyles se forment lorsque le polymère en poudre, préalablement irradié sous vide, est mis en présence d'oxygène. Ceci a été montré en particulier dans le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [(2), (3)] et du chlorure de polyvinyle (PVC) [(4), (5)].

La cinétique de la formation et du déclin de ces radicaux a été étudiée par Loy (5) et par Fischer (6), dans l'hypothèse où une réaction en chaîne consommant de l'oxygène, nécessaire pour la recombinaison des deux centres paramagnétiques, peut se produire [(7) à (10)].

Carrington et Stein (11) ont détecté à 77°K les radicaux peroxyles dus à la réaction des centres paramagnétiques avec l'oxygène dissous dans le PMMA. Nous avons montré que ces radicaux peuvent être détectés également à la température ambiante. Nous avons observé la croissance, la transformation et le déclin de ces radicaux pendant l'irradiation, ainsi que leur déclin après l'irradiation.

2. Méthodes expérimentales. — Les expériences ont été effectuées sur des échantillons de PMMA commercial « Altulor M 70 » découpés dans des plaques de 0,6 mm d'épaisseur ou sous forme de baguettes cylindriques de 4 mm de diamètre. Sauf mention contraire, les échantillons étaient en équilibre avec l'atmosphère ambiante.

L'irradiation était effectuée au moyen d'un tube à rayons X « CGR » de 1500 W à anticathode de tungstène fonctionnant sous 50 kV. Les spectres de R. P. E. ont été obtenus avec un spectromètre « Varian 4502 ».

Nous avons utilisé un montage permettant d'irradier l'échantillon, à température ambiante, dans la cavité du spectromètre. Le tube à rayons X était placé juste en face de la cavité, et protégé du champ magnétique qui perturbait son fonctionnement par un blindage de fer Armco. Une mesure précise du débit de dose à l'intérieur de la cavité a été effectuée en présence du champ magnétique. Enfin, on a vérifié qu'au débit de dose le plus élevé utilisé pour cette manipulation (~ 0,8 Mrad/h), l'irradiation ne produit pas d'échauffement notable de l'échantillon.

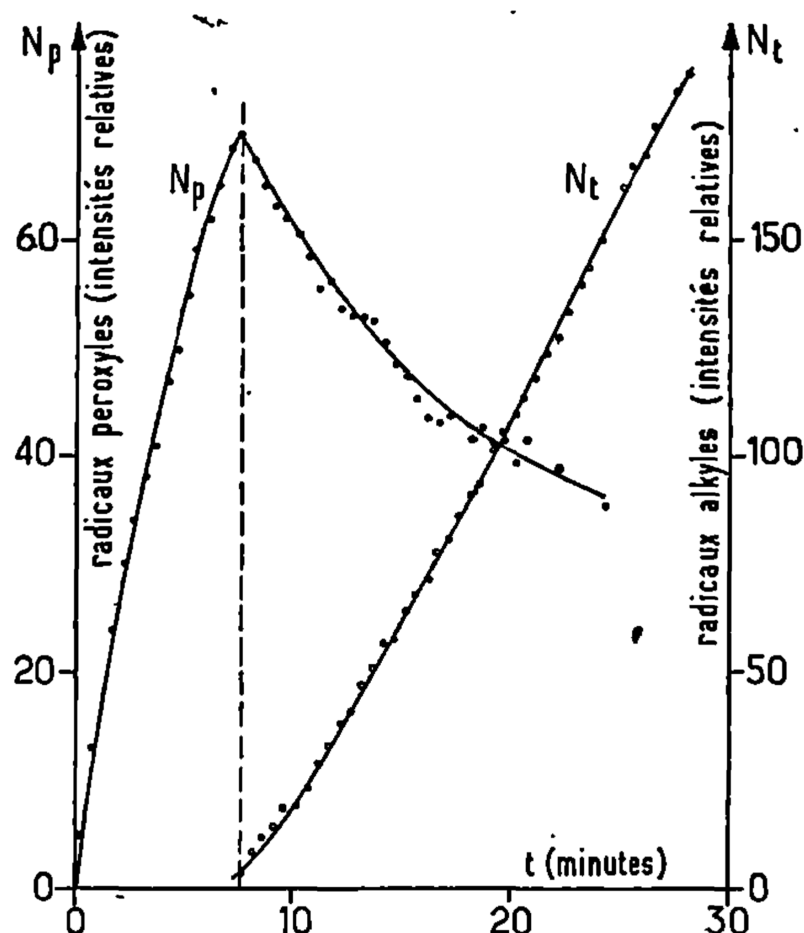


Fig. 1. — Évolution, sous irradiation, de la concentration des radicaux peroxyles (N_p) et des radicaux typiques N_t sous un débit de dose de 0,8 Mrad/h.

3. Analyse des spectres. — Les spectres obtenus pour les faibles doses d'irradiation utilisées sont, soit du type peroxyle pur, soit des spectres présentant des caractéristiques communes au spectre peroxyle et au spectre typique bien connu à neuf raies. Toutefois, le spectre peroxyle n'apparaît pas avec des échantillons dégazés sous vide ou simplement chauffés à 110°C. Dans le but de faire une analyse quantitative de ces spectres mélanges, le spectre d'échantillons contenant seulement des radicaux peroxyles et celui d'échantillons contenant seulement des radicaux typiques ont été mesurés avec soin dans les mêmes conditions expérimentales.

Les spectres d'absorption normalisés ont été calculés à partir des dérivées enregistrées, et les spectres de mélanges des deux espèces en proportions variables (100 % peroxyles + 0 % typiques à 100 % typiques + 0 % peroxyles par échelons de 5 % des composants) ont été synthétisés sur ordinateur.

En comparant les spectres complexes enregistrés avec les spectres synthétisés, on a pu déterminer la proportion des radicaux de chaque

espèce dans un spectre donné, avec une erreur que nous estimons inférieure à 2 %.

4. RADICAUX PEROXYLES SOUS IRRADIATION. — La figure 1 représente la concentration des radicaux détectés à la température ambiante pendant l'irradiation avec un débit de dose de 0,8 Mrad/h, en fonction du temps d'irradiation. La courbe N_p représente la proportion des radicaux peroxyles, et la courbe N_t, à une échelle différente, la proportion des radicaux typiques. On peut distinguer deux phases.

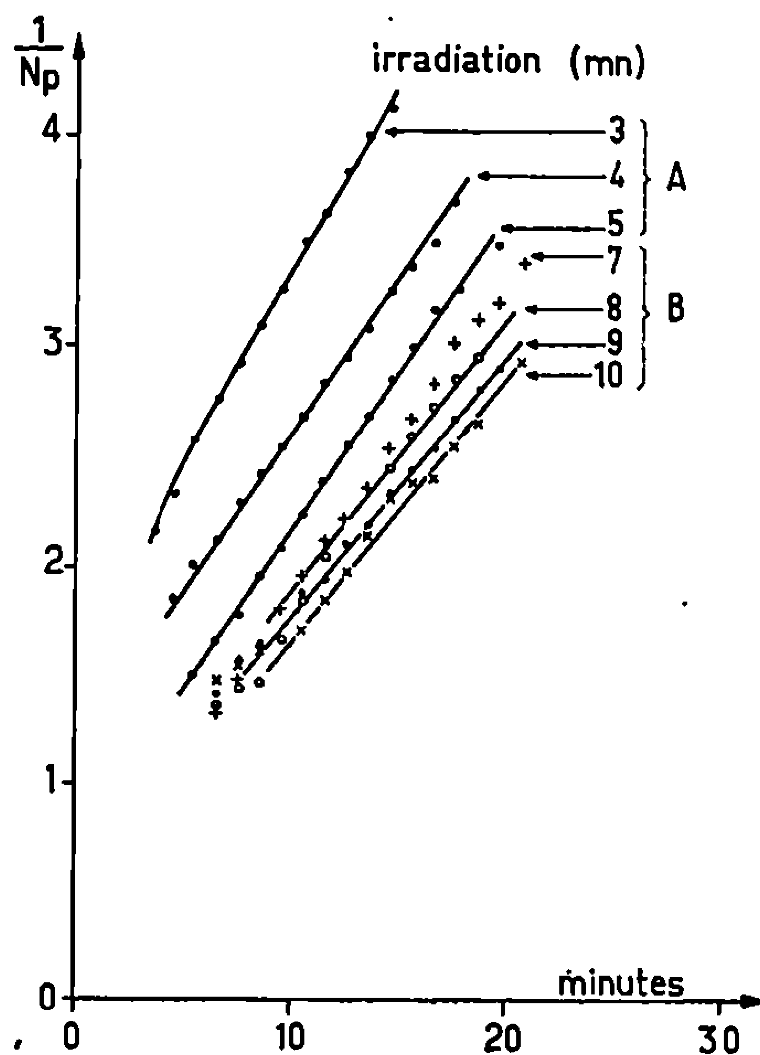


Fig. 2. — Évolution de l'inverse de la concentration des radicaux peroxyles après la fin de l'irradiation.

A. Irradiation coupée *avant* le maximum de N_p (voir *fig.* I).

B. Irradiation coupée *après* le maximum de N_p.

Pendant la première phase, dont la durée varie en sens inverse du débit de dose, seuls les radicaux peroxyles peuvent être détectés. Ils apparaissent dès le début de l'irradiation et la tangente des courbes à l'origine (taux de croissance initial) est proportionnelle au débit de dose.

La concentration de peroxyles passe par un maximum, puis diminue, même lorsque l'irradiation se poursuit.

La deuxième phase s'amorce au moment où la concentration des radicaux peroxyles commence à décroître. Le spectre typique à neuf raies apparaît, et sa concentration augmente pratiquement linéairement, à une vitesse proportionnelle au débit de dose.

5. ÉVOLUTION DES RADICAUX PEROXYLES APRÈS IRRADIATION. — Dans le but de comparer les taux de décroissance des radicaux peroxyles après

absorption de doses différentes, nous avons porté sur la figure 2 l'inverse de la concentration (relative) des radicaux en fonction du temps.

Dans l'hypothèse d'une recombinaison bimoléculaire, la quantité ainsi représentée devrait augmenter linéairement avec le temps. Bien que la loi ne soit vérifiée que de façon approchée, il apparaît que le taux de décroissance observé quand l'irradiation est arrêtée *avant* le maximum des peroxyles (donc en principe pour une consommation partielle de l'oxygène) n'est pas très différent du taux de décroissance observé quand l'irradiation est arrêtée *après* le maximum, c'est-à-dire après la consommation totale de l'oxygène.

6. CONCLUSION. — Nous avons observé la formation d'un radical peroxyle à température ambiante dans du PMMA irradié sous forme vitreuse. L'identification et l'évolution de ce radical peroxyle confirment l'importance du rôle de l'oxygène dans le processus de dégradation radiochimique du polymère. Toutefois, plusieurs aspects du problème sont encore à éclaircir, une réaction en chaîne dans laquelle les molécules d'oxygène seraient utilisées pour transférer les centres paramagnétiques jusqu'à ce qu'ils puissent se recombiner étant insuffisante pour rendre compte quantitativement des observations expérimentales. Dans ce but, on étudie actuellement l'influence de la température et de la concentration en monomère résiduel.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) Actuellement au Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada.

(2) S. I. OHNISHI et I. NITTA, *J. Polym. Sc.*, 38, 1959, p. 451.
(3) I. S. UNGAR, W. B. GAGER et R. I. LEININGER, *J. Polym. Sc.*, 44, 1960, p. 295.
(4) S. I. OHNISHI, S. I. SUGIMOTO et I. NITTA, *J. Polym. Sc.*, 1, 1963, p. 625.
(5) B. R. LOY, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 58.
(6) H. FISCHER, K. H. HELLWEGE et P. NEUDÖRFL, *J. Polym. Sc.*, A 1, 1963, p. 2109.
(7) J. L. BOLLAND et G. GEE, *Trans. Far. Soc.*, 42, 1946, p. 236.
(8) J. L. BOLLAND, *Quart. Rev.*, 3, 1949, p. 1.
(9) L. BATEMAN et G. GEE, *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 155.
(10) M. DURUP, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 476.
(11) A. CARRINGTON et G. STEIN, *Nature*, 193, 1962, p. 976.

(R. L. : *Laboratoire de Photophysique moléculaire, Groupe de Recherches du C. N. R. S., associé à la Faculté des Sciences d'Orsay;*
J. M. : *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, Paris;*
E. B. et R. C. : *Laboratoire de Génie électrique associé au C. N. R. S.,*
B. P. n° 1, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction des acides α et β-phospho-12 molybdiques*. Note (*) de MM. **Jean-Marc Fruchart** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrolytique de l'acide phospho-12 molybdique a permis de mettre en évidence l'existence de deux isomères α et β.
Étude de leurs dérivés réduits à $n = 2$, 4 et 6 électrons introduits par mole, notés respectivement II, IV et VI.

Différents auteurs ([1]) ont étudié l'acide phospho-12 molybdique et sa réduction partielle par voie chimique. Nous avons repris cette étude par voie électrolytique afin de préciser les conditions d'obtention et d'existence des dérivés réduits.

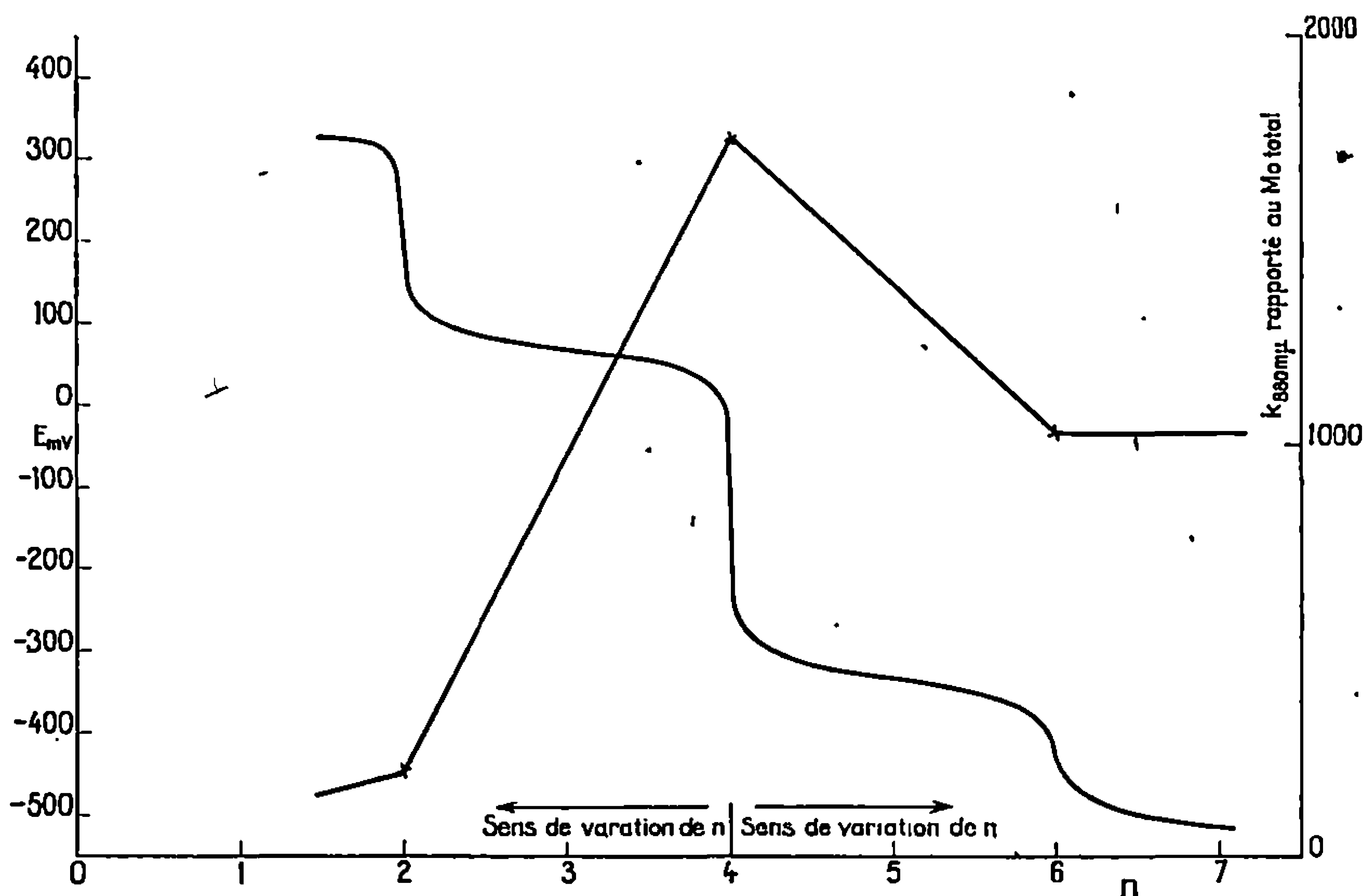


Fig. 1. — IIβ, IVβ et VIβ à pH 4,7.

L'acide phospho-12 molybdique se dégradant à faible concentration en solution aqueuse ([2]), l'étude polarographique a été effectuée en milieu $HClO_4$ 1 M-dioxanne 50 %. Le polarogramme sur électrode de platine tournante comporte quatre vagues cathodiques de deux électrons chacune (+ 0,36 V, + 0,22 V, — 0,01 V, — 0,15 V par rapport à l'E. C. S.).

Les composés correspondant aux deux premières vagues de réduction ont été obtenus dans ce même milieu par électrolyse à potentiel contrôlé sur cathode de platine. L'avancement de la réduction a été suivi par coulométrie. Les courbes potentiels redox et densités optiques en fonction du degré de réduction n présentent deux points d'équivalence pour $n = 2$ et $n = 4$. Les acides correspondants ont été isolés en les précipitant par HCl concentré.

La réduction au-delà du stade IV n'est possible qu'à un pH plus élevé. La comparaison des polarogrammes et des spectres de ces composés avec ceux des acides silico et arsénio-12 molybdiques montre qu'il s'agit de l'isomère α (³).

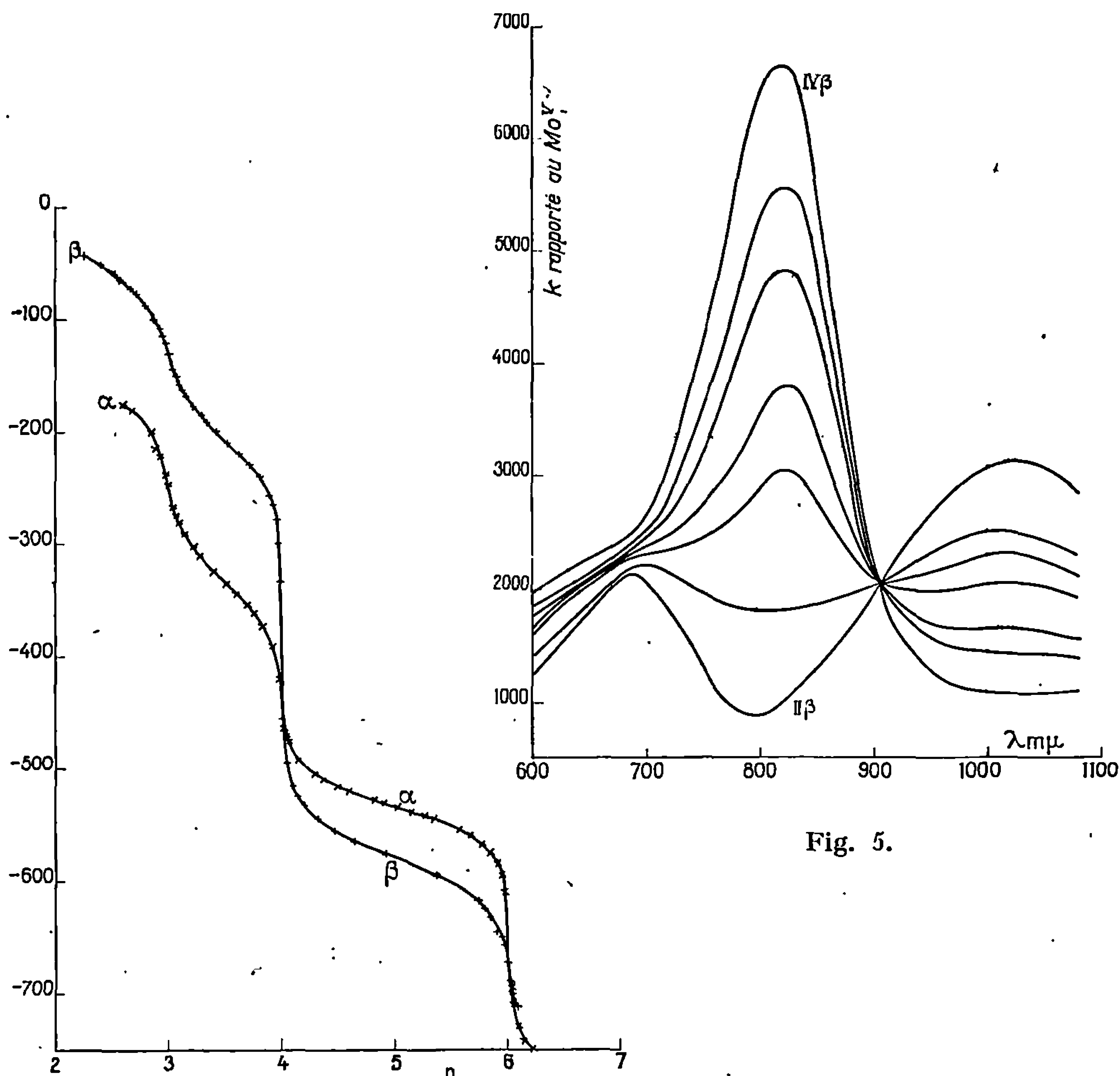


Fig. 5.

Fig. 2. — IIIα, IVα et VIα } à pH 9,6.
IIIβ, IVβ et VIβ }

En milieu aqueux $HClO_4$ 1 M la réduction de Oα ne donne pas IV α mais un composé dont le spectre est analogue à celui de l'acide silico-12 molybdique IV β (⁴).

La synthèse directe de l'isomère IV β de l'acide phospho-12 molybdique a été effectuée en milieu aqueux et l'acide correspondant isolé.

La transformation IV α → IV β rapide à la température ordinaire en milieu aqueux $HClO_4$ 1 M est ralentie à pH plus élevé. C'est pourquoi la réduction de IV α en VI α a été effectuée en tampon carbonate pH 9,6.

Le polarogramme de IV β en solution $HClO_4$ 1 M présente deux vagues anodiques et une vague cathodique de deux électrons chacune (+ 0,55 V,

+ 0,37 V, — 0,07 V par rapport à l'E. C. S.). L'oxydation de IV β dans $HClO_4$ 1 M ne conduit pas à II β : ce dernier n'est pas stable en milieu acide, il se dismute en IV β et O β; nous reviendrons sur cette transformation, qui se trouve très ralentie à pH plus élevé.

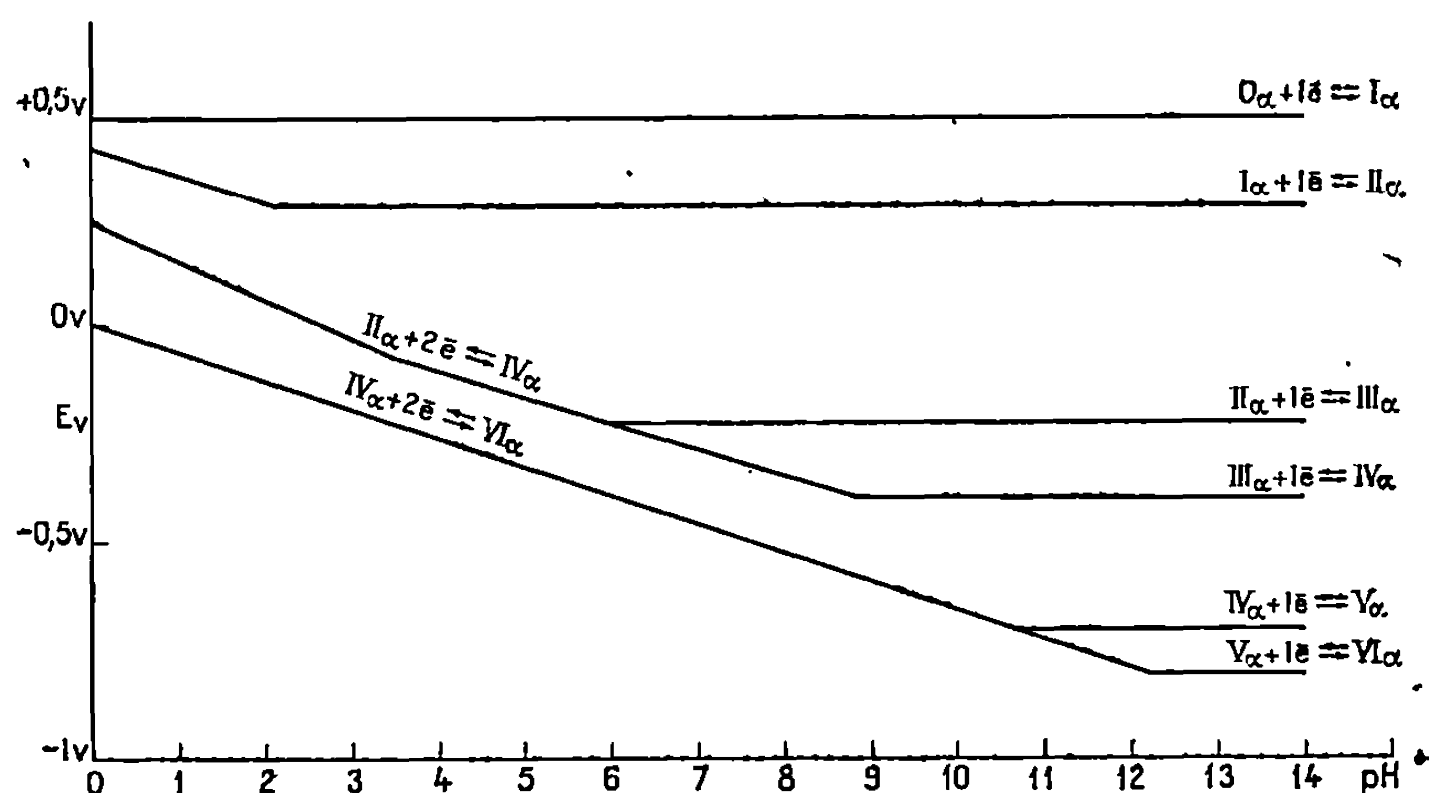


Fig. 3. — $E_{1/2} = f(pH)$ (Série α).

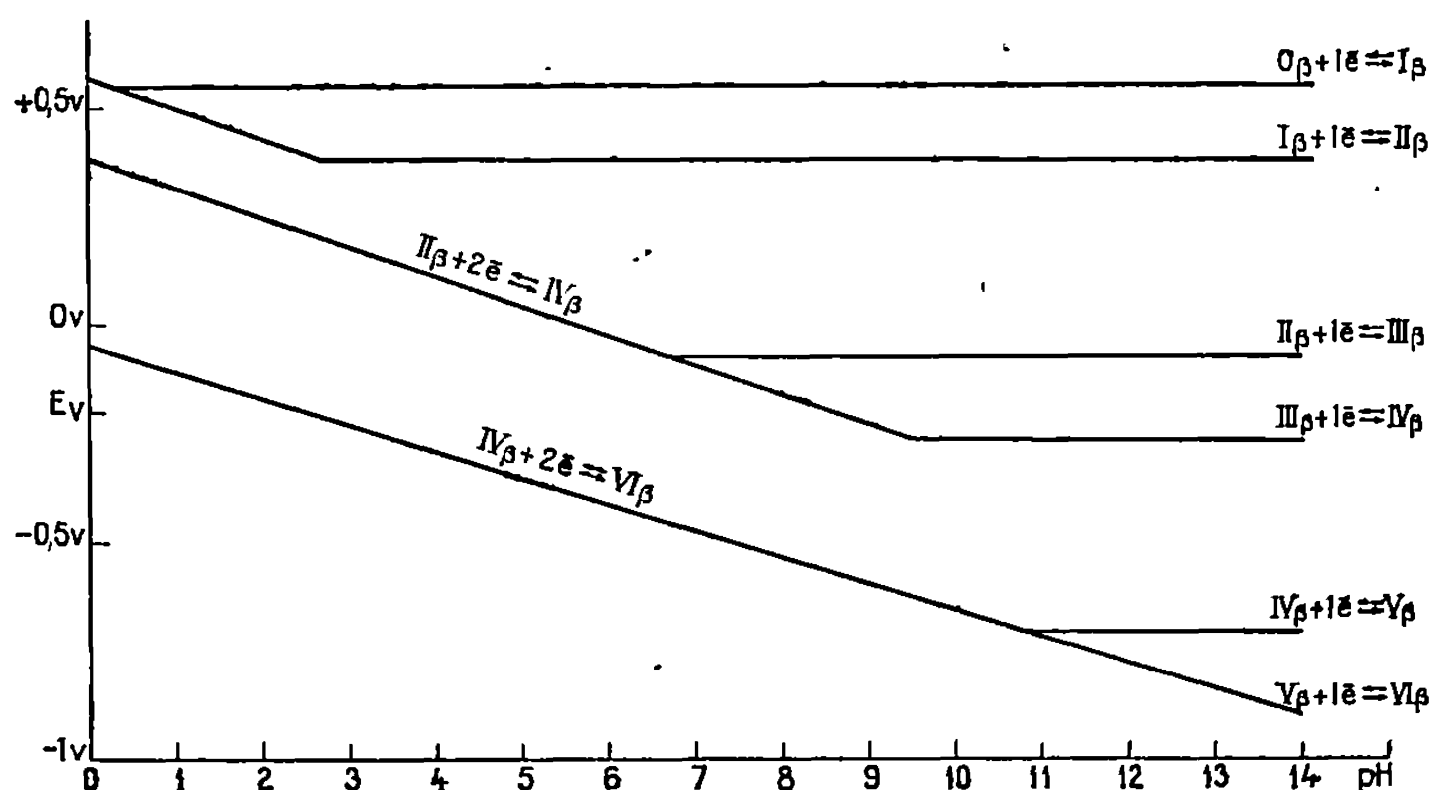


Fig. 4. — $E_{1/2} = f(pH)$ (Série β).

Par contre en tampon acétique (pH 4,7) on peut suivre l'oxydation de IV β en II β, et également la réduction de IV β en VI β (*fig.* 1) (comme VI α, VI β n'est pas stable en milieu $HClO_4$ 1 M).

Les polarogrammes de IV α et IV β à différents pH montrent l'existence de stades impairs (I, III et V) dont les zones de stabilité se déduisent des figures 3 et 4.

A pH 9,6, III α et III β ont été obtenus par oxydation électrolytique de IV α et IV β (*fig.* 2).

L'acide phospho-12 molybdique non réduit est un triacide. L'apport de quatre charges négatives à l'hétéropolyanion conduit à sept acidités pour IV α et IV β.

Le tirage par la soude de l'acide IV β en milieu $NaClO_4$ 1 M a permis de confirmer le nombre des acidités et de déterminer les pK des plus faibles ($pK_5 = 4,5$; $pK_6 = 6,9$; $pK_7 = 9,3$).

En précipitant par KCl une solution alcaline (pH 11) de IV α on obtient le sel heptapotassique.

Les courbes $E_{1/2} = f(pH_{1/2})$ (à force ionique constante $NaClO_4$ 1 M) permettent de déterminer approximativement les pK des dernières acidités de chaque espèce (*fig.* 3 et 4).

II α.......	$pK_5 = 2,1$	II β.......	$pK_5 = 2,7$
III α.......	$pK_6 = 6$	III β.......	$pK_6 = 6,8$
IV α.......	$pK_7 = 8,8$	IV β.......	$pK_7 = 9,5$
V α.......	$pK_8 = 10,7$	V β.......	$pK_8 = 10,8$
VI α.......	$pK_9 = 12,2$		

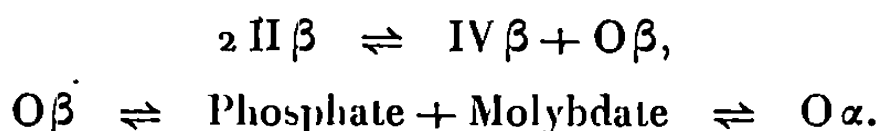
La dismutation de II β, en milieu $HClO_4$ 1 M a été étudiée par spectrophotométrie. A une solution de IV β ont été ajoutées les quantités stœchiométriques de molybdate et de phosphate pour former II β.

L'acidité finale en $HClO_4$ était égale à 1 M.

A acidité constante, une fois l'équilibre atteint (24 h à 60°C) la proportion de IV β augmente avec la dilution (2.10^{-3} M $\leq |Mo^V| \leq 8.10^{-2}$ M).

Le point isobestique à 905 mμ prouve la présence en solution des deux seules espèces réduites II β et IV β (*fig.* 5).

Les équilibres sont les suivants :



$$2\,\text{II}\beta \rightleftharpoons \text{IV}\beta + \text{O}\beta,$$
$$\text{O}\beta \rightleftharpoons \text{Phosphate} + \text{Molybdate} \rightleftharpoons \text{O}\alpha.$$

Leur étude est en cours.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) WU, *J. Biol. Chem.*, 43, 1920, p. 189. — SCHRIEVER, BAMANN, FREYTAG et TOUSSAINT, *Liebigs Ann. Chem.*, 605, 1957, p. 65. — SCHRIEVER et RORCHE, *Naturwiss.*, 49, 1962, p. 449; 50, 1963, p. 19. — HAHN et SCHMIDT, *Ibid.*, 29 (22), 1962, p. 513. — NAMIKI, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 37, n° 4, 1964, p. 484.

(2) CHAUVEAU, SOUCHAY et SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1190.

(3) MASSART et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297. — SOUCHAY et CONTANT, *Ibid.*, 265, série C, 1967, p. 723.

(4) MASSART, *Thèse*, Paris, 1967.

(*Laboratoire de Chimie IV*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux familles de composés* ML_2S_4 *et* $M_2L_2S_5$ *dans le groupe des lanthanides légers* (M = Mn, Fe, Cr). Note (*) de Mme **Madeleine Patrie**, MM. **Nguyen Huy-Dung** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les systèmes formés entre les sulfures L_2S_3 des lanthanides légers et les sulfures MnS, FeS, CrS, NiS et CoS, on observe deux séries de composés intermédiaires de formules générales ML_2S_4 et $M_2L_2S_5$. Les composés $CrLa_2S_4$, $MnLa_2S_4$, $FeLa_2S_4$ et $FeCe_2S_4$ ont une structure monoclinique. Les composés $Fe_2La_2S_5$ et $Fe_2Ce_2S_5$, qui subissent respectivement une décomposition péritectique à 1011 et 953°C, ont une structure orthorhombique.

Dans le cadre d'une étude générale des combinaisons formées par les sulfures des terres rares L_2S_3 avec les sulfures MS des éléments de transition divalents, nous avons précédemment décrit les composés ML_2S_4 et ML_4S_7 formés par les lanthanides lourds et par l'yttrium (1). Leurs structures cristallines ont été récemment présentées dans les cas de MnY_2S_4 [Chevalier (2)] et de MnY_4S_7 et $FeHo_4S_7$ [Adolphe et Laruelle (3)].

Une étude des systèmes formés entre CrS, MnS, FeS, CoS, NiS d'une part, et les sulfures L_2S_3 des lanthanides légers d'autre part, ne met en évidence qu'un nombre relativement restreint de combinaisons, appartenant à deux séries de formules ML_2S_4 et $M_2L_2S_5$. Il faut y ajouter des domaines d'homogénéité dans la forme β des sulfures L_2S_3, au sujet desquels nous reviendrons ultérieurement.

1. Composés ML_2S_4. — Nous avons signalé (4) que le lanthane forme trois composés isotypes : $CrLa_2S_4$, $MnLa_2S_4$ et $FeLa_2S_4$. Les dérivés correspondants du cobalt et du nickel n'existent pas. Avec les lanthanides suivants, une seule combinaison a pu être isolée : $FeCe_2S_4$. Ces composés sont aisément obtenus par chauffage en ampoule scellée d'un mélange des sulfures constituants, entre 700 et 1200°C. Au-dessous de 700°C, ils se forment encore, mais leur vitesse de formation devient très faible. En opérant au-dessus de 1250°C, on risque d'altérer les produits obtenus; en effet, le sulfure de silicium qui se forme à la suite de l'attaque superficielle des parois de l'ampoule de silice par les sulfures, réagit ensuite très facilement avec ceux-ci, en donnant plusieurs combinaisons caractéristiques, que nous décrirons prochainement. Dans le cas des dérivés du fer, nous avons également opéré en chauffant le mélange des sulfures L_2S_3 et FeS dans l'hydrogène sulfuré vers 1150°C, dans un four à induction qui évite la contamination par le sulfure de silicium.

Le diagramme de Debye et Scherrer de $FeLa_2S_4$ est décrit dans le tableau I. Il s'interprète dans un réseau hexagonal, de paramètres $a_H = 8{,}10$ Å et $c_H = 7{,}24$ Å. Cependant, la comparaison de la masse spécifique calculée et de la densité mesurée conduit à placer un peu moins de 8/3 de masses formulaires par maille, et nous avons été amenés, pour

TABLEAU I.

Diagramme de Debye et Scherrer de $FeLa_2S_4$.

Intensités.	d (Å).	Indices hexagonaux.	Indices monocliniques.
mf	4,048	1.1.0	2.2.0
F	3,533	1.1.1	4.1.0
F	2,699	1.1.2	6.0.0
ff	2,651	2.1.0	3.3.1
F	2,489	2.1.1	5.2.1
mf	2,340	3.0.0	3.3.3
f	2,073	1.1.3	$\bar{8}$.1.0
f	1,949	2.2.1	6.3.0
	1,945	3.1.0	4.4.2
M	1,878	3.1.1	6.3.2
	1,878	1.3.1	$\bar{1}$.2.7
f	1,809	0.0.4	$\bar{8}$.4.0
f	1,767	2.2.2	8.2.0
f	1,713	3.1.2	8.2.2
M	1,608	2.0.4	$\overline{10}$.2.2
	1,608	3.2.0	5.5.1

expliquer cette observation, à étudier un monocristal de $FeLa_2S_4$ par diffraction de rayons X. La construction du réseau réciproque à partir des clichés de Weissenberg et de précession met en évidence une surstructure du réseau hexagonal, non décelable sur les diagrammes de poudre. Cette surstructure s'interprète dans une maille monoclinique; les paramètres, directement mesurés sur les clichés de cristal ont pour valeur :

$$a_m = 16,57 \text{ Å}, \quad b_m = 10,84 \text{ Å}, \quad c_m = 14,04 \text{ Å}, \quad \gamma = 102^\circ 42'.$$

Cette maille monoclinique est liée à la maille hexagonale par les relations vectorielles :

$$\vec{a}_m = \vec{a}_H - 2\vec{c}_H; \quad \vec{b}_m = \vec{a}_H + \vec{c}_H; \quad \vec{c}_m = \vec{a}_H + 2\vec{b}_H$$

en désignant par b_H le vecteur équivalent à a_H situé à 120° de celui-ci. Les valeurs des paramètres hexagonaux, mesurées sur des clichés de poudre étalonnés, et des paramètres monocliniques que l'on en déduit, sont données dans le tableau II. On remarque la valeur constante de l'angle γ.

TABLEAU II.

Paramètres cristallins des composés ML_2S_4.

	Sous-structure hexagonale.		Surstructure monoclinique.				Masse volumique	
	a_h.	c_h.	a_m.	b_m.	c_m.	γ.	calculée.	mesurée.
$MnLa_2S_4$	8,152	7,296	16,71	10,94	14,12	102°39′	4,86	4,64
$FeLa_2S_4$	8,096	7,240	16,59	10,86	14,02	102 36	4,98	4,75
$CrLa_2S_4$	8,102	7,254	16,62	10,875	14,03	102 39	4,92	4,80
$FeCe_2S_4$	8,021	7,190	16,47	10,77	13,89	102 43	5,13	5,00

Le symbole de diffraction est 11 $2/m$ B..., et le groupe d'espace B $2/m$ ou B 2 ou Bm.

Le volume de la maille de surstructure est six fois plus grand que celui de la maille hexagonale et conduit, en plaçant 16 masses formulaires par maille, à une masse spécifique calculée (4,98 g/cm³) relativement voisine de celle obtenue expérimentalement (4,75 g/cm³).

2. Composés $M_2L_2S_5$. — Seuls, deux composés de ce type ont été isolés : $Fe_2La_2S_5$ et $Fe_2Ce_2S_5$. Nous les préparons en ampoule scellée, par union des sulfures constituants, à température inférieure à 1000°C pour le premier et à 950°C pour le second. Ils subissent en effet une décomposition péritectique respectivement à 1011 et 953°C, phénomènes mis en évidence par analyse thermique différentielle. Lorsqu'on chauffe ces produits au-dessus de ces températures et qu'on les refroidit brusquement, on n'obtient que des mélanges de FeL_2S_4 et de FeS.

La structure cristalline de ces composés est actuellement étudiée sur un monocristal de $Fe_2La_2S_3$. Le réseau est orthorhombique, et les paramètres mesurés directement sur les clichés de Weissenberg valent

$$a = 4{,}00\ \text{Å},\qquad b = 16{,}55\ \text{Å},\qquad c = 11{,}40\ \text{Å}.$$

Le réseau admet pour groupe spatial $Cmcm$ ou $Cmc2_1$ ou $C2cm$. Chaque maille contient 4 masses formulaires. Le tableau III reproduit la lecture d'un diagramme de Debye et Scherrer.

Tableau III.

Diagramme de Debye et Scherrer de $Fe_2La_2S_5$.

Intensités.	d(Å).	$h\ k\ l$.
F	4,130	0.4.0
M	3,892	1.1.0
F	3,450	0.2.3
f	3,344	0.4.2
F	3,240	1.3.0
	3,213	1.1.2
f	3,115	1.3.1
M	2,815	1.3.2
F	2,718	1.1.3
M	2,676	0.6.1
mf	2,549	1.5.0
f	2,464	1.3.3
F	2,326	1.5.2
f	2,229	0.6.3
f	2,196	0.2.5
f	2,116	1.5.3
M	2,065	0.8.0
M	2,002	1.7.1
f	1,941	0.8.2
f	1,915	1.7.2
mf	1,863	1.3.5
M	1,802	2.4.0
	1,792	1.7.3

Les caractéristiques cristallines, calculées à partir des diagrammes de poudre étalonnés, sont les suivantes :

	a(Å).	b(Å).	c(Å).	ρ_{calc}(g/cm³).	d_{mes}.
$Fe_2La_2S_5$...........	4,005	16,52	11,39	4,84	4,69
$Fe_2Ce_2S_5$..........	3,952	16,33	11,26	5,04	4,90

Nous décrirons prochainement le diagramme de phases du système FeS-La_2S_3.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) M. Patrie, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2585; M. Patrie et R. Chevalier, *Ibid.*, 263, série C, 1966, p. 1061.

(2) R. Chevalier et P. Laruelle, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître)

(3) C. Adolphe, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 271; *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S.*
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure de nickel anhydre.* Note (*) de MM. **Abdelbaki Benabdoun**, **François Rémy** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure de nickel conduit à des résultats très différents suivant la température à laquelle on opère :

— si la température est égale ou supérieure à 550°C, il se forme du nickel métallique très pur, qui présente en particulier une grande surface spécifique;

— si la température est comprise entre 550 et 500°C, il se forme un mélange de nitrure de nickel Ni_3N_{1-x} et de nickel;

— au voisinage immédiat de 500°C, il y a formation totale et irréversible de nitrure Ni_3N_{1-x} lorsque le temps de passage de l'ammoniac est suffisant. Des essais de réaction pour des temps plus courts nous ont montré qu'intermédiairement il se forme une phase φ qui pourrait être le nitrure Ni_3N_2;

— à des températures comprises entre 380 et 500°C, les réactions sont beaucoup plus complexes : outre la formation de nitrure, il nous a été possible de mettre en évidence par spectroscopie infrarouge, la présence des groupes amido, imino et peut-être métal-azote.

Dans un travail sur les ammines des chlorures de certains métaux de transition, Bernard et Rémy [1] avaient mis en évidence que, lors de la préparation de ces composés au sein de l'ammoniac liquide, il y avait ammoniolyse partielle avec formation, en plus des ammines attendues, d'amidochlorures et de chlorure d'ammonium. Par ailleurs, quelques essais effectués à température plus élevée, avaient permis à Rémy [2] de montrer que l'ammoniac gazeux était susceptible de réagir avec ces chlorures pour donner des réactions du même type. Il avait pu ainsi mettre en évidence, dans le cas du chlorure de nickel, la formation certaine de nitrure et la formation probable d'amidochlorure. Nous nous sommes proposés de reprendre ce dernier type d'expériences et d'étudier de façon systématique l'action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure de nickel anhydre en fonction de la température.

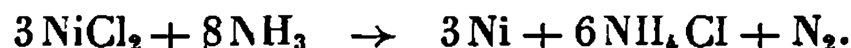
Toutes les expériences ont été conduites en régime dynamique, la pression en ammoniac étant maintenue voisine d'une atmosphère.

Afin d'éviter la formation éventuelle d'ammines, nous avons opéré à des températures θ telles que la tension de dissociation de la monoammine du chlorure de nickel soit supérieure à une atmosphère. Une étude tensiométrique préalable nous a montré qu'il suffisait pour cela que θ soit supérieur à 380°C. Dans ces conditions, le chlorure d'ammonium éventuellement formé s'élimine plus ou moins rapidement du milieu réactionnel par sublimation (température de sublimation normale : 335°C). Les résultats expérimentaux sont très différents suivant que θ est supérieur à 500°C, voisin de 500°C ou inférieur à cette température. Nous envisagerons séparément les trois domaines.

1° *Action de l'ammoniac sur* $NiCl_2$ *à des températures supérieures à* 500°C *:* Temps de passage de l'ammoniac : 4 h 30 mn, débit : 0,5 l/h.

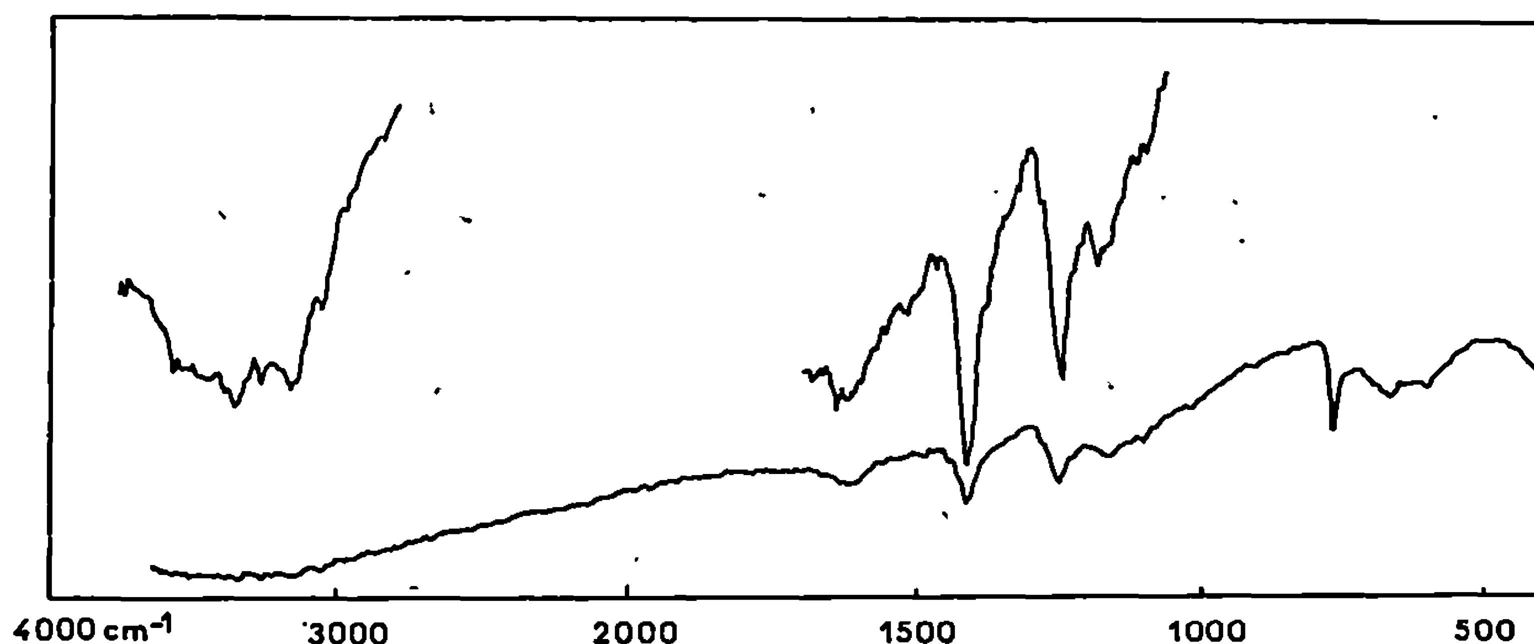
Nous avons opéré à quatre températures : 600, 575, 550 et 525°C. Dans tous les cas on observe du chlorure d'ammonium sublimé et un dégagement d'azote. Le produit final est noir. L'analyse radiocristallographique et chimique montre toutefois que sa composition dépend de la température.

— Pour $\theta > 550°C$, il s'agit de nickel pur, qui se présente sous une forme très pulvérulente et possède une surface spécifique de $17\ m^2/g$. Le bilan réactionnel correspondant s'écrit alors



$$3\,NiCl_2 + 8\,NH_3 \rightarrow 3\,Ni + 6\,NH_4Cl + N_2.$$

— Pour $550°C > \theta > 500°C$, on obtient un mélange de nickel et de nitrure de nickel Ni_3N_{1-x}. Les proportions respectives de ces deux corps varient, pour un temps de passage donné, en fonction de la température.



Spectre infrarouge du produit résultant de l'action de NH_3 sur $NiCl_2$ à une température de 420°C.

2° *Action de l'ammoniac sur* $NiCl_2$ *à* 500°C. — Le résultat dépend du temps de passage de l'ammoniac. On obtient :

— tantôt le nitrure Ni_3N_{1-x} pur si le temps de réaction est suffisant;

— tantôt un mélange de nitrure Ni_3N_{1-x} et d'une nouvelle phase φ, dans le cas contraire.

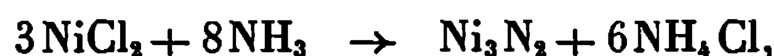
Le dosage d'azote effectué sur le nitrure Ni_3N_{1-x} conduit à des teneurs variant entre 2 et 7 % alors que la teneur en azote du composé limite Ni_3N est de 7,36 %. Ce résultat est tout à fait conforme au caractère interstitiel de ce corps et conforme également aux valeurs données par Bernier (3), Beilby et Henderson (4) qui ont préparé le nitrure Ni_3N_{1-x} par action directe de l'ammoniac sur le nickel.

La phase φ est caractérisée par son spectre de diffraction donné ci-dessous; les raies peuvent être indexées dans le système cubique centré.

d (Å).........	5,8	2,95	2,70	2,48	1,73	1,66	1,42
h k l..........	200	321	400	420	620	622	—

L'analogie de ce spectre avec celui du nitrure de cadmium Cd_3N_2 [5], la facilité avec laquelle cette phase s'hydrolyse, nous ont amenés à attribuer à cette dernière la formule Ni_3N_2 et à l'identifier avec le nitrure obtenu par Watt et Davies [6] et non avec le nitrure signalé par Bernier [3] et répondant à la formule Ni_4N.

Cette phase, que nous n'avons pu obtenir à l'état pur, apparaît comme un intermédiaire au cours de la réaction de formation du nitrure interstitiel. On aurait donc successivement :



$$3\,NiCl_2 + 8\,NH_3 \rightarrow Ni_3N_2 + 6\,NH_4Cl,$$



$$Ni_3N_2 \rightarrow Ni_3N_{1-x} + \frac{1+x}{2}N_2.$$

3° *Action de l'ammoniac sur* $NiCl_2$ *entre* 380 *et* 500°C. — Deux séries d'expériences ont été successivement envisagées :

— la première avec un débit d'ammoniac lent : 0,1 l/h;

— la seconde avec un débit plus rapide : 0,5 l/h.

Dans le premier cas, on ne note aucun dégagement d'azote; dans le second, il y a dégagement d'azote pour les températures supérieures à 460°C. Les spectres de diffraction aux rayons X des mélanges obtenus sont toujours voisins. Les intensités relatives de certaines raies varient de façon assez importante. Les raies du nitrure apparaissent à partir de 460°C lorsqu'on opère avec un débit d'ammoniac de 0,5 l/h; celles du chlorure de nickel sont toujours présentes mais quelques raies supplémentaires sont observées. Ces nouvelles raies sont peut-être l'indice de l'apparition de phases nouvelles transitoires. Toutefois, leur petit nombre et leur faible intensité ne permettent pas d'être affirmatif à cet égard.

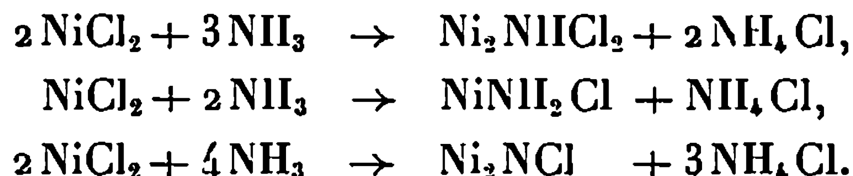
L'examen des spectres infrarouges des substrats obtenus est par contre beaucoup plus fructueux. La figure sur laquelle est reproduit un de ces spectres, met en évidence les bandes d'absorption suivantes : 672, 700, 765, 1170, 1245, 1415, 1620, 3160, 3 260 et 3 350 cm^{-1}.

L'identification de ces bandes a été effectuée par comparaison avec les spectres des amidohalogénures, iminohalogénures de mercure II et halogénures de dimercure II ammonium, étudiés par Brodersen et Becher [7]. Cette comparaison conduit aux attributions suivantes :

Bandes...........	3 350	3 260	3 160	1620	1415
Attributions......	$\nu_{as}(NH_2)$	ν_{as} ou $\nu_s(NH_2)$	$\nu_s(NH)$	$\delta_s(NH_2)$	$\nu_4(NH_4^+)$
Bandes...........	1 245	1 170	765	700	672
Attributions......	$\gamma(NH_2)$	$\tau(NH_2)$	$\nu_{as}(Ni=N)$	$\nu_s(Ni=N)$	$\rho(NH_2)$

Il est donc normal de penser que le produit complexe résultant de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel renferme dans le domaine 380-500°C, outre $NiCl_2$ lui-même, une certaine proportion de NH_4Cl, de groupements $-NH_2$, $=NH$ et $[Ni=N=Ni]^+$ sans que l'on puisse pour autant affirmer que ces groupements appartiennent à des variétés moléculaires du type

$MClNH_2$, M_2Cl_2NH ou M_2NCl. Il s'agit plus probablement de substitutions et d'éliminations dans le réseau initial du chlorure de nickel, répondant aux équations « formelles » suivantes :



$$2\,NiCl_2 + 3\,NH_3 \rightarrow Ni_2NHCl_2 + 2\,NH_4Cl,$$
$$NiCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow NiNH_2Cl + NH_4Cl,$$
$$2\,NiCl_2 + 4\,NH_3 \rightarrow Ni_2NCl + 3\,NH_4Cl.$$

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) J. Bernard et F. Rémy, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1372.

(2) F. Rémy, *Thèse*, Besançon, 1967.

(3) R. Bernier, *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 104.

(4) G. T. Beilby et G. G. Henderson, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 1251.

(5) H. Hahn et R. Joza, *J. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 111.

(6) G. W. Watt et D. D. Davies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3753.

(7) K. Brodersen et H. J. Becher, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1487.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des phases molybdène-sélénium non stœchiométriques*. Note (*) de M. **Michel Spiesser**, Mme **Claude Marchal** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le disélénure $MoSe_2$ présente des formes non stœchiométriques par création de vacances en sélénium dans le réseau de type molybdénite. $MoSe_2$ est la seule phase se manifestant lors du chauffage en tubes scellés de silice de mélanges molybdène-sélénium en différentes proportions à des températures progressivement croissantes jusqu'à 1200°C. La composition limite est alors $MoSe_{1,90}$. Au-dessus de 1200°C une deuxième phase, au spectre X inédit, se manifeste pour les compositions moins riches en sélénium : à 1250°C elle existe seule entre les limites $MoSe_{1,45}$ et $MoSe_{1,27}$. Entre $MoSe_{1,45}$ et $MoSe_{1,90}$ elle coexiste avec la phase molybdénite. Du côté pauvre en sélénium le molybdène métallique apparaît en deçà de la composition $MoSe_{1,27}$. L'étude est suivie par voie radiocristallographique, analyse chimique, mesures de densité et de conductivité.

Plusieurs combinaisons du molybdène et du sélénium ont été signalées par Wendehorst [1] : $MoSe_3$ et Mo_2Se_5 obtenues par réduction du sélénio-molybdate d'ammonium respectivement par l'hydrogène sélénié et par l'hydrogène, $MoSe_2$ et Mo_2Se_3 résultant de l'union directe des éléments à 700°C d'une part, à 1200°C d'autre part. James et Lavik [2] ont établi que $MoSe_2$ possède le réseau hexagonal type molybdénite, mais aucune détermination structurale ne concerne, à ce jour, les phases $MoSe_3$, Mo_2Se_5 ou Mo_2Se_3 dont les spectres X ne sont d'ailleurs pas connus et dont aucune mention n'est faite ultérieurement aux travaux de Wendehorst. Par dégradation sous vide de $MoSe_2$ à 1180°C, Opalowski et Fedorov [3] concluent à la formation à cette température d'une phase Mo_3Se_4 ayant d'ailleurs un domaine d'existence compris entre $MoSe_{1,30}$ et $MoSe_{1,46}$. Toutefois, ces auteurs ne donnent aucune identification radiocristallographique de cette phase.

Les nombreuses mesures de conductivité effectuées sur des échantillons de disélénure [[4], [5], [6]] se singularisent par ailleurs par la grande dispersion des résultats obtenus. Ceci nous a semblé pouvoir s'expliquer notamment par des compositions différentes des produits utilisés.

Nous avons réalisé une étude systématique du binaire molybdène-sélénium à différentes températures en suivant l'évolution du système par diffraction X, mesures de densité et de conductivité. Des quantités soigneusement pesées de molybdène et de sélénium ont été finement mélangées et chauffées en tubes scellés de silice. Pour chaque composition du mélange les expériences ont été faites aux températures suivantes : 800, 900, 1000, 1150, 1180, 1200 et 1250°C. Après chauffage pendant 21 jours, les échantillons sont brutalement trempés à l'eau glacée. La masse obtenue est broyée et soumise à un nouveau cycle de chauffage et de trempe pour obtenir un produit de réaction de composition absolument identique en tous points.

— A 800, 900, 1000 et 1150°C l'union directe des éléments ne conduit qu'au diséléniure $MoSe_2$. Pour cette phase hexagonale, nous observons un domaine d'existence allant de la composition stœchiométrique $MoSe_2$ jusqu'à $MoSe_{1,93}$ à 800°C et $MoSe_{1,91}$ à 1150°C. Pour des mélanges initiaux moins riches en sélénium, il apparaît du molybdène métallique non combiné aux côtés de la phase non stœchiométrique ayant la composition limite correspondant à la température de chauffage. Par dégradation thermique

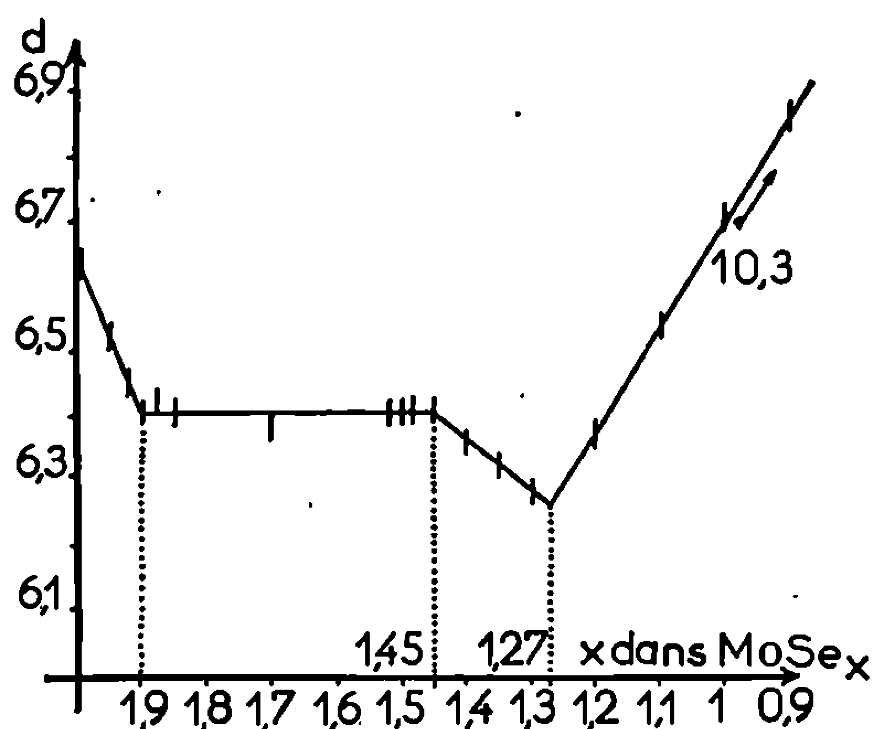


Fig. 1.

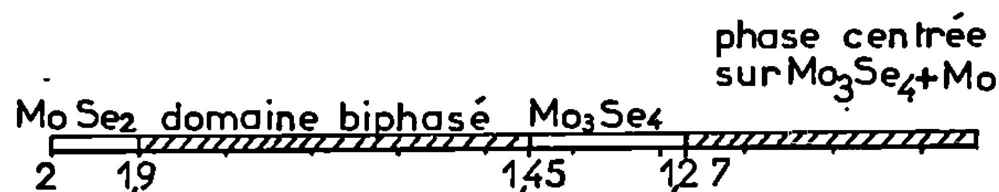


Fig. 2.

sous vide de $MoSe_2$, Opalowski et Fedorov ([3]) n'avaient pas observé ce domaine de non-stœchiométrie. Toutefois, leurs expériences étaient menées très rapidement. En reprenant ces dégradations thermiques sous vide pendant de très longues durées (de l'ordre de 90 jours), et aux différentes températures déjà mentionnées, nous avons retrouvé les mêmes limites pour la phase hexagonale $MoSe_2$.

— A 1180°C, on retrouve pour $MoSe_2$ un domaine de non-stœchiométrie allant jusqu'à $MoSe_{1,91}$, mais il apparaît en plus du côté pauvre en sélénium une nouvelle phase au spectre inédit. A 1250°C, la formation de cette phase est rapide. Pour en préciser les limites, nous avons effectué une série de mesures de densité selon une méthode basée sur la poussée hydrostatique et mise au point par P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel ([7]). La figure 1 rend compte de la variation de densité pour une série d'échantillons de composition globale $MoSe_x$ avec $1 \leq x \leq 2$.

Le domaine d'existence de la nouvelle phase s'étend de $MoSe_{1,27}$ à $MoSe_{1,45}$. Elle est séparée de la phase hexagonale $MoSe_2$ par un domaine biphasé qui couvre à cette température la zone de compositions $MoSe_{1,45}$-$MoSe_{1,90}$. En deçà de la composition $MoSe_{1,27}$, le molybdène se manifeste, excluant ainsi la possibilité de formation d'une autre combinaison moins riche en sélénium. Dans ce 2e domaine biphasé l'extrapolation à $x = 0$ de la droite des densités conduit d'ailleurs à la valeur de 10,30, densité du molybdène.

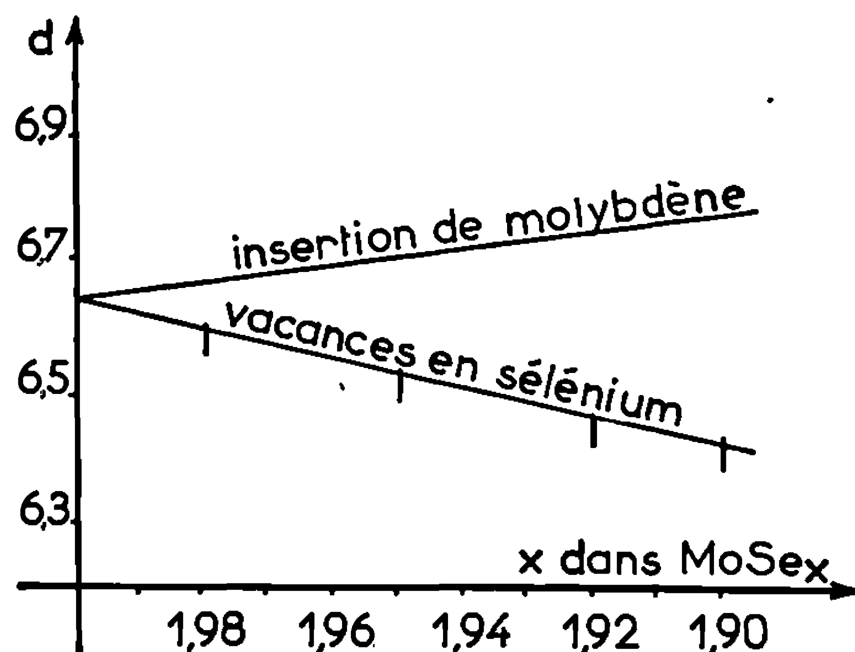


Fig. 3.

L'isotherme 1250°C (*fig.* 2) rend compte de ceci. Il permet de remarquer que le séléniure, présenté par Wendehorst comme étant Mo_2Se_3, avait en fait, selon les conditions opératoires décrites par cet auteur, la composition $MoSe_{1,45}$ et non $MoSe_{1,50}$.

Le spectre, inédit, de la phase II, que l'on peut considérer comme centrée sur Mo_3Se_4 ($MoSe_{1,33}$) est le suivant :

TABLEAU.

d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
6,62	TF	2,119	f+	1,379	f+
3,863	ttf	2,077	f+	1,350	f+
3,703	ttf	2,006	TF	1,327	f
3,315	f+	1,910	f+	1,308	f+
3,221	tf	1,871	f	1,293	ttf
3,005	f	1,853	f	1,273	ttf
2,924	f+	1,811	ttf	1,256	f
2,834	M	1,795	f+	1,247	f
2,757	f	1,729	ttf	1,237	f
2,721	M	1,640	M	1,221	f
2,634	f+	1,614	f	1,192	f
2,369	F	1,589	f	1,175	ttf
2,305	ttf	1,568	f+	1,158	f
2,246	M	1,540	tf	1,151	M
2,209	f	1,467	f+	1,139	ttf
2,149	f+	1,421	f		

Nous pensons que cette phase est la même que celle signalée par Opalowski et Fedorov bien que ces auteurs n'en aient donné aucune identification radiocristallographique.

Pour déterminer le type des défauts responsables de la non-stœchiométrie nous avons comparé (*fig.* 3) la variation de densité observée dans le domaine de non-stœchiométrie avec les variations qu'entraineraient, d'une part des lacunes en sélénium, ce qui serait illustré par la formule $MoSe_{2-\varepsilon}$ et d'autre part, du molybdène interstitiel, ce qui impliquerait la formule $Mo_{1+x}Se_2$. L'accord est très bon avec l'hypothèse de vacances en sélénium. Des mesures physiques actuellement en cours s'attachent à vérifier toutes les conséquences de ce schéma : elles feront l'objet d'une publication prochaine en collaboration avec M. G. Goureaux. Dès à présent, les mesures de conductivité permettent de ranger $MoSe_{2-\varepsilon}$ dans le domaine des semi-conducteurs et la phase II dans la catégorie des conducteurs métalliques. Par ailleurs, le diamagnétisme observé pour $MoSe_2$ ($\chi = -0{,}625 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.) se conservant dans tout le domaine $MoSe_{2-\varepsilon}$ il semble que l'hypothèse d'électrons piégés au voisinage des lacunes puisse être retenue.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) E. WENDEHORST, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 173, 1928, p. 268.
(2) PHILIP B. JAMES et MELVIN T. LAVIK, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1183.
(3) A. A. OPALOWSKI et V. E. FEDOROV, *S. S. S. R. Neorgan Materialy*, 2, n° 3, 1966, p. 443-446.
(4) L. H. BRIXNER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 257.
(5) L. H. BRIXNER et G. TEUFER, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 2992.
(6) E. REVOLINSKY et D. BEERNTSEN, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 7, 1964, p. 2086-2089.
(7) P. HAGENMULLER, M. POUCHARD et L. RABARDEL, Brevet C. N. R. S., 1965.
(8) M. SPIESSER et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 92.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences de Nantes,
B. P. n° 1044, 38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

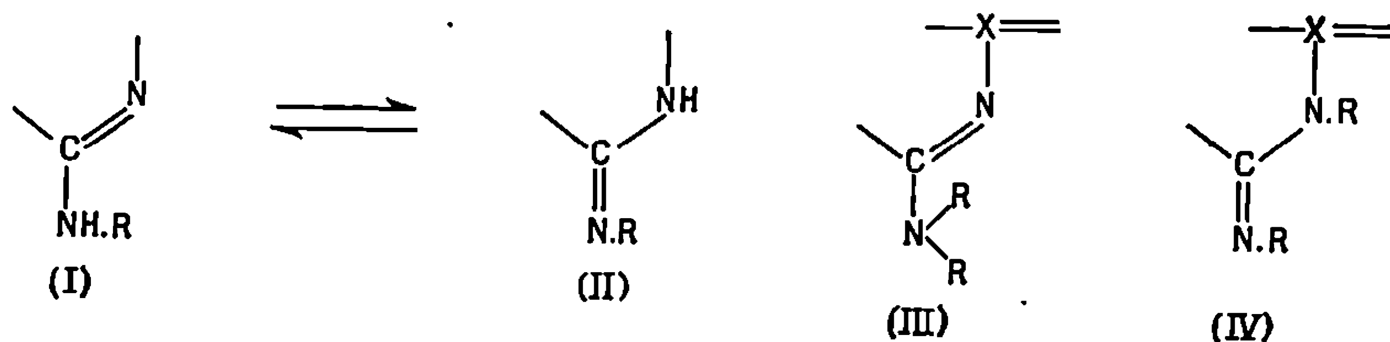
CHIMIE ORGANIQUE. — *Caractérisation, dans le proche infrarouge, de la fonction amine primaire par deutériation partielle : application à l'étude de la tautomérie amino ⇌ imino en série hétérocyclique.* Note (*) de

MM. **Henry Najer**, **Jacques Menin** et Mlle **Geneviève Pétry**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs procèdent à la deutériation d'un certain nombre de composés : (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X), possédant l'enchaînement (I) ⇌ II)) (R = H), et dont la structure amino (I) a déjà été établie par d'autres méthodes physiques. Ils examinent les spectres infrarouges de ces composés. La présence dans ces spectres d'une seule bande médiane, située entre les bandes d'extension asymétrique et symétrique du groupe NH_2, confirme la prédominance de la forme amino, alors que la présence de deux bandes médianes exclut une telle affirmation.

Cette nouvelle technique de l'étude de la tautomérie amino ⇌ imino de composés (I) ⇌ (II) (R = H), séduisante par sa simplicité, est malgré tout d'un emploi limité.

Quand on étudie les équilibres tautomères de composés hétérocycliques possédant l'enchaînement (I) ⇌ (II), les renseignements que l'on peut tirer des spectres infrarouges sont en général insuffisants pour conclure à la prédominance de l'une ou de l'autre forme.



En effet, les deux bandes, situées dans la région des 2,86-3 μ, que l'on observe souvent en examinant les spectres infrarouges du composé (I) ⇌ (II) (R = H), ne sont pas forcément caractéristiques de la forme amino. Elles peuvent exister également pour des composés de forme imino, l'une étant due à l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome d'azote cyclique, l'autre à celui fixé sur l'atome d'azote exocyclique.

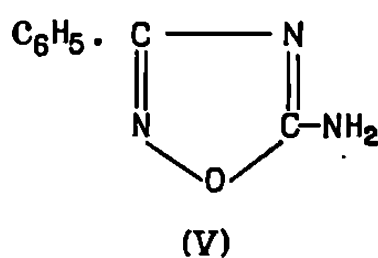
Même lorsque la molécule (I) ⇌ (II) contient deux double liaisons, conjuguées dans le cas du composé modèle amino (III) de structure irréfutable, non conjuguées dans le cas du composé modèle imino (IV) de structure également certaine, l'abaissement de la vibration de valence de la bande >C=N—, dû à la conjugaison, n'est pas toujours très démonstratif. Par exemple, la présence dans le cycle d'un hétéroatome tel que le soufre, le sélénium, etc. perturbe souvent le phénomène de l'abaissement de la bande >C=N— lorsque les deux doubles liaisons sont conju-

guées, et la comparaison de la bande $\rangle C{=}N-$ du spectre infrarouge du composé (I) ⇌ (II) à celles des spectres des composés modèles (III) et (IV) ne permet pas de distinguer s'il y a conjugaison ou non.

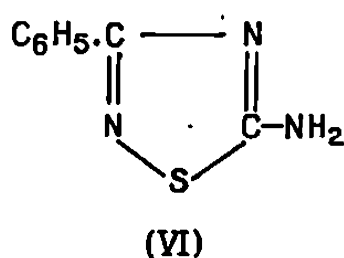
Même dans les cas les plus favorables les conclusions tirées de l'examen des spectres infrarouges doivent être confirmées par des résultats d'autres examens physiques, en général plus démonstratifs, tels que les spectres ultraviolets, les spectres de fluorescence, les mesures de pKa, etc.

Recherchant la forme tautomère prédominante dans quelques équilibres (I) ⇌ (II) : amino-5 méthyl-3 isooxazoles ⇌ imino-5 méthyl-3 Δ_3-isooxazolines et amino-3 phényl-5 isooxazoles ⇌ imino-3 phényl-5 Δ_4-isooxazolines, Boulton et Katritzky [1] ont proposé une nouvelle méthode basée uniquement sur l'examen infrarouge de ces équilibres après deutériation partielle. Selon ces auteurs, la présence d'une bande médiane due à la vibration d'extension N—H de NHD, située entre les bandes d'extension asymétrique et symétrique de NH_2, montre l'équivalence des deux hydrogènes fixés sur l'atome d'azote et prouve la prédominance de la forme amino. Au contraire, dans le spectre infrarouge d'un composé de structure imino partiellement deutéré, on n'observe pas de bande médiane.

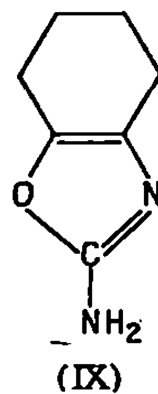
Dans une étude plus générale sur la caractérisation dans l'infrarouge des groupes amines primaires par deutériation partielle, Moritz [2] utilise la même technique pour confirmer la structure de l'amino-2 pyridine précédemment établie par Angyal et Angyal [3] et Anderson et Seeger [4]. Carson, Poos et Almond [5] utilisent également cette méthode pour montrer que la forme amino prédomine dans l'équilibre tautomère : amino-2 méthyl-4 phényl-5 oxazoline ⇌ imino-2 méthyl-4 phényl-5 oxazolidine.



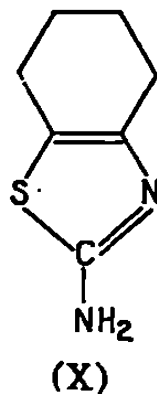
(V)



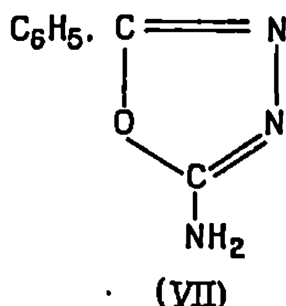
(VI)



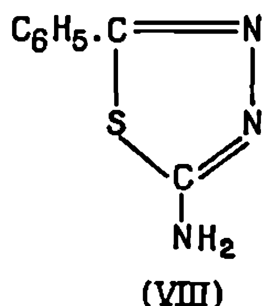
(IX)



(X)



(VII)



(VIII)

La présente Note a pour objet l'étude, dans le proche infrarouge, d'un certain nombre de composés possédant l'enchaînement (I) ⇌ (II) (R = H), partiellement deutériés, dont les structures amino ont déjà été établies

par d'autres méthodes physiques : l'amino-5 phényl-3 oxadiazole-1.2.4 (V) ([6]), l'amino-5 phényl-3 thiadiazole-1.2.4 (VI) ([7]), l'amino-2 phényl-5 oxadiazole-1.3.4 (VII) ([8]), l'amino-2 phényl-5 thiadiazole-1.3.4 (VIII) ([9]), l'amino-2 tétraméthylène-4.5 oxazole (IX) ([10]) et l'amino-2 tétraméthylène-4.5 thiazole (X) ([10]).

Mode opératoire. — Les composés (V), (VI), (VII), (VIII) et (X) ont été deutériés en les dissolvant dans l'oxyde de deutérium bouillant, puis en les laissant recristalliser lentement à la température ambiante.

Le composé (IX) est deutérié en abandonnant, pendant 3 jours à la température ambiante, une solution de son chlorhydrate dans l'oxyde de deutérium, dont on l'isole ensuite en neutralisant cette dernière au moyen d'une solution de soude dans l'eau lourde.

Les spectres ont été enregistrés dans le proche infrarouge sur un spectrophotomètre « Beckmann DK 2 A », dans des cellules en quartz de 2 cm d'épaisseur, en solution dans le deutériochloroforme, le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone.

		Amines non deutériées.			Amines deutériées.				
Composé.	Solvant.	Concentration (mol/l).	$\nu_{as\,NH_2}$ (μ).	$\nu_{s\,NH_2}$ (μ).	Concentration (mol/l).	$\nu_{as\,NH_2}$ (μ).	ν_{NHD} (μ).		$\nu_{s\,NH_2}$ (μ).
(V) (**)....	$CDCl_3$	$3,7.10^{-3}$	2,85	2,935	$3,6.10^{-3}$	2,85	2,89		2,935
							trans	*cis*	
(VI) (*)....	CS_2	2,4 »	2,85	2,94	2,6 »	2,85	2,885	2,90	2,94
(VII) (*)...	$CDCl_3$	0,8 »	2,85	2,93	1,2 »	2,85	2,89		2,93
							trans	*cis*	
(VIII) (*)...	$CDCl_3$	1,1 »	2,865	2,95	2,0 »	2,865	2,89	2,92	2,95
(IX) (***)..	CCl_4	2,3 »	2,85	2,93	2,0 »	2,85	2,89		2,93
	CS_2	2,9 »	2,87	2,95	2,3 »	2,87	2,905		2,95
(X) (**)....	CCl_4	4,7 »	2,87	2,95	4,3 »	2,87	2,915		2,955
	CS_2	3,7 »	2,88	2,96	3,7 »	2,88	2,92		2,96

(*) Composé séché pendant 2 h à 110° sous 20 mm de vide résiduel sur de l'anhydride phosphorique.

(**) Composé séché 6 h à la température ambiante sous vide dans un dessiccateur sur de l'anhydride phosphorique.

(***) Composé sublimé à 90° sous 1 mm de vide résiduel.

Dans le tableau ci-dessus, figurent d'une part, les conditions expérimentales des enregistrements; d'autre part, les bandes asymétrique et symétrique correspondant à la fonction NH_2 des six composés avant et après deutériation.

Ainsi nous notons qu'en deutériant partiellement les six composés (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X) l'intensité des bandes asymétrique (2,86 μ) et symétrique (2,94 μ) est fortement diminuée et que de nouvelles bandes apparaissent.

Les composés (V), (VII), (IX) et (X) présentent une bande médiane à environ 2,90 μ, due à la vibration d'extension N—H de NHD, et qui prouve, d'après Boulton et Katritzky (1) et Moritz (2), l'équivalence des atomes d'hydrogène fixés sur l'azote exocyclique. Nous en concluons, en accord avec ces auteurs, que dans ces quatre composés l'azote exocyclique correspond à une fonction amine pirmaire.

Les deux autres composés (VI) et (VIII), partiellement deutériés, présentent, en plus des deux bandes des mêmes composés non deutériés, deux bandes médianes, à 2,89 et 2,91 μ, placées entre les deux premières. On en conclut que les deux atomes d'hydrogène attachés à l'azote exocyclique ne sont pas équivalents. On est ici en présence d'une isomérie *cis-trans* du groupe NHD (2), due soit à des liaisons hydrogène intramoléculaires, soit à tout autre facteur déterminant une asymétrie des atomes d'hydrogène du groupe amino [(2), (11)].

Notre étude permet de dégager les conclusions suivantes :

1° Lorsque dans le spectre infrarouge d'un composé partiellement deutérié (I) $\rightleftharpoons$ (II) (R = H) n'apparaît qu'une seule bande médiane, située entre les bandes d'extension asymétrique et symétrique du groupe NH_2, les deux atomes d'hydrogène fixés sur l'azote exocyclique sont équivalents. On peut donc affirmer d'une façon certaine que le composé existe sous la forme amino (I).

2° Lorsque dans le spectre d'un tel composé on observe l'apparition de deux bandes médianes, les deux atomes d'hydrogène fixés sur l'azote exocyclique ne sont pas équivalents. On ne peut pas alors affirmer la présence d'une fonction amine primaire.

Ainsi la méthode de caractérisation, dans le proche infrarouge, de la fonction amine primaire, par deutériation partielle, dispense de préparer des composés modèles de structure irréfutable, parfois difficiles ou même impossibles à obtenir. Malgré son caractère limité, elle se place parmi les techniques les plus simples pour l'étude de la tautomérie amino $\rightleftharpoons$ imino.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) A. J. Boulton et A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, 12, 1961, p. 51.

(2) A. G. Moritz, *Spectrochimica Acta*, 18, 1962, p. 671.

(3) S. J. Angyal et C. L. Angyal, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1461.

(4) L. C. Anderson et N. V. Seeger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 340.

(5) J. R. Carson, G. I. Poos et H. R. Almond Jr, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2225.

(6) H. Najer, J. Menin, D. Caillaux et G. Pétry, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 628.

(7) J. Goerdeler, A. Huppertz et K. Wember, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 68.

(8) H. Najer, J. Menin et J. F. Giudicelli, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4579.

(9) E. Testa, G. G. Gallo, F. Fava et G. Weber, *Gazz. chim. Ital.*, 88, 1958, p. 812.

(10) H. Najer, R. Giudicelli et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2040.

(11) A. N. Hambly et B. V. O'Grady, *Aust. J. Chem.*, 16, 1963, p. 459.

(*Service de Recherches des Laboratoires Dausse,*
58, *rue de la Glacière, Paris,* 13e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Les propriétés électrochimiques des composés oxygénés de l'azote en milieux organiques. Cas du système* NO-NO$^+$, Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Denis Serve**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation électrochimique de l'oxyde azotique NO au sein du nitrométhane ou de l'anhydride acétique conduit au cation nitrosonium NO$^+$. L'ensemble de ces deux espèces constitue dans les deux solvants un système oxydoréducteur moyennement rapide. Les réactions d'hydrolyse intervenant dans le nitrométhane et la réaction de l'ion NO$^+$ avec l'anhydride acétique permettent d'expliquer les phénomènes observés au cours des électrolyses à potentiel contrôlé.

Nous avons montré antérieurement l'intérêt que possède le solvant nitrométhane à propos de l'étude des propriétés électrochimiques de l'ion nitrate ([1]), en particulier en raison du large domaine d'électroactivité qu'il présente sur électrode de platine poli ([2]). Poursuivant par l'étude d'autres espèces oxygénées de l'azote, nous donnons ici quelques résultats préliminaires relatifs au système NO/NO.$^+$

De nombreux auteurs ont récemment décrit les propriétés que possèdent divers dérivés oxygénés de l'azote dans les sels fondus ([3]) ou dans les milieux aqueux acides [([4]) à ([9])]. Mais on ne relève que des travaux partiels, dépourvus de la discussion de la nature des réactions électrochimiques, en ce qui concerne l'utilisation des solvants organiques [([10]), ([11])], en dépit des avantages que l'on peut en attendre.

L'oxydation de l'oxyde azotique NO, en particulier, ne fait l'objet que de brèves indications dans deux travaux relatifs au milieu acide sulfurique aqueux [([4]), ([5])] tandis qu'il est noté dans ([3]) que cette oxydation ne peut être observée en milieu de nitrates alcalins fondus.

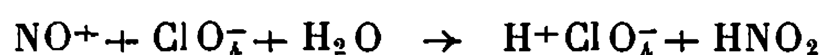
Dans le nitrométhane 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium et sous atmosphère d'argon, l'oxydation de NO est caractérisée par une vague bien définie à l'électrode tournante à disque de platine poli. Le potentiel de demi-vague est de $1,58 \pm 0,01$ V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/AgCl ([2]) et la transformée logarithmique de cette vague, $E = f[\log(i/i_l - i)]$, est une droite de pente 0,080 V par unité de logarithme. Un enregistrement de voltamétrie cyclique montre que l'oxyde azotique s'oxyde en une espèce formant avec lui un système oxydo-réducteur moyennement rapide ($\Delta E_p = 0,085$ V) ([12]). Le courant de pic cathodique est supérieur à celui du pic anodique, ce qui suggère une

adsorption faible du produit d'oxydation [13] ou, plus vraisemblablement, l'existence d'une réaction chimique antérieure au transfert de charge [12]. Cette dernière interprétation n'est pas sans rappeler certaines conclusions de Masek [8] et de Sawyer [9] qui admettent également que la réduction de NO en milieu aqueux est précédée d'une réaction chimique.

Outre leur vague anodique, les solutions de l'oxyde NO dans le nitrométhane présentent une vague cathodique lente ($E_{1/2} = -0,40 \pm 0,03$ V) dont le courant limite augmente lentement après la dissolution du gaz. Cette vague peut être attribuée à la réduction de l'acide nitreux HNO_2. Ce dernier provient vraisemblablement de l'hydrolyse, par l'eau résiduelle qui subsiste toujours dans la solution à une concentration voisine de 5.10^{-3} M [2], de l'anhydride N_2O_3 qui résulte lui-même de l'action des traces d'oxygène sur l'oxyde NO.

L'espèce qui résulte de l'oxydation de NO, et qui forme avec lui un système moyennement rapide, est l'ion nitrosonium NO^+, ainsi que le montrent non seulement la comparaison des propriétés d'une solution résultant d'une oxydation effectuée au potentiel contrôlé de 1,70 V avec celles d'une solution du sel $NOBF_4$, mais aussi la comparaison des évolutions que subissent ces deux types de solutions sous l'effet de l'eau résiduelle.

Après son oxydation à 1,70 V, une solution contenant initialement de l'oxyde NO présente, en réduction, quatre vagues dont les hauteurs relatives varient avec la quantité d'oxyde traitée et le temps écoulé pendant et après l'électrolyse. Classées par potentiels de demi-vague décroissants, ces quatre vagues sont à attribuer respectivement à l'ion NO^+ ($E_{1/2} = 1,570 \pm 0,005$ V), à l'acide fort $HClO_4$ ($E_{1/2} = 0,55$ V) à l'acide nitrique ($E_{1/2} = 0,10$ V) [1] et à l'acide nitreux ($E_{1/2} = -0,40 \pm 0,03$ V). La présence de ces trois acides se justifie par la réaction d'hydrolyse



$$NO^+ + ClO_4^- + H_2O \rightarrow H^+ClO_4^- + HNO_2$$

à laquelle se superpose la classique dismutation de l'acide nitreux [14] :



$$3\,HNO_2 \rightleftharpoons 2\,NO + HNO_3 + H_2O.$$

Cette dernière réaction est en accord avec le fait qu'après être passé par un maximum, le courant de la vague la plus négative attribuée à l'acide nitreux diminue progressivement au profit de la vague qui correspond [1] à l'acide nitrique. La régénération partielle de l'oxyde NO qui résulte aussi de cette réaction permet en outre de rendre compte d'un aspect anormal de la courbe $\log i = f(t)$ relevée au cours de l'électrolyse et qui traduit bien une réapparition de l'espèce oxydable à 1,70 V. Enfin, l'ensemble des deux réactions précédentes permet d'expliquer pourquoi les solutions de sels de nitrosonium obtenues, par exemple, par dissolution de cristaux $NOBF_4$ présentent rapidement une vague anodique qui constitue

avec la vague de réduction de NO^+ une courbe voltampérométrique mixte caractéristique d'un système moyennement rapide.

Un enregistrement de voltamétrie cyclique effectué entre 2,0 et 0,2 V sur une solution de l'ion NO^+ obtenue par oxydation de NO ou bien par dissolution de $NOBF_4$, puis partiellement hydrolysée met en évidence deux systèmes oxydoréducteurs moyennement rapides. L'un d'eux est bien constitué par le couple NO/NO^+ ($\Delta E_p = 0{,}085$ V) mais l'autre est le couple H_2/H^+ ($\Delta E_p = 0{,}140$ V) qui est pourtant considéré comme lent dans le nitrométhane [2]. En effet, l'électrode primitivement oxydée au contact de l'ion NO^+, est réduite vers 1,1 V au cours du balayage cathodique, de sorte que, lors du balayage anodique, l'hydrogène s'oxyde sur une surface qui se comporte alors comme étant constituée par du platine platiné [15].

Si la solution de l'ion NO^+ partiellement hydrolysée contient également l'oxyde NO, cette réversibilité du système H_2/H^+ n'est plus observée en voltamétrie cyclique. Le pic d'oxydation de l'hydrogène disparaît tandis que le potentiel de réduction des protons est déplacé vers les potentiels positifs. Ces deux phénomènes peuvent s'expliquer par la réaction de formation de l'espèce HNO qui s'écrit globalement



$$H^+ + NO + e \rightarrow HNO$$

et qui a déjà été invoquée à propos de la réduction de NO en milieu aqueux acide [9].

L'eau résiduelle contenue dans le nitrométhane complique donc singulièrement les propriétés électrochimiques du couple NO/NO^+ en raison de l'hydrolyse qui détruit lentement l'ion nitrosonium. On peut s'affranchir de cette réaction secondaire ou, tout au moins, la remplacer par un autre type de complication, en opérant dans l'anhydride acétique.

Dans ce solvant, qui peut être considéré comme anhydre [16], l'oxyde NO présente sur platine, en présence de perchlorate de sodium 0,5 M, une vague d'oxydation bien définie dont le potentiel de demi-vague est de 0,405 V par rapport au système de comparaison $Ag/AgClO_4$ 10^{-2} M [16]. L'enregistrement de voltamétrie cyclique, dont le pic anodique et le pic cathodique ont des intensités sensiblement égales, met en évidence, de nouveau, un système oxydoréducteur moyennement rapide ($\Delta E_p = 0{,}072$ V) constitué par le couple NO/NO^+. Une oxydation au potentiel contrôlé de 0,60 V fournit une courbe $\log i = f(t)$ qui est une droite, contrairement à ce que l'on observe avec le nitrométhane. Ce résultat traduit le fait qu'aucune réaction secondaire ne régénère l'oxyde NO. On note seulement une lente disparition de l'espèce NO^+ qui réagit avec l'anhydride acétique selon un processus qui est à rapprocher de la réaction, précédemment décrite [17], de l'acide nitrosylsulfurique $NOHSO_4$ avec le même anhydride.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1516.

([2]) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
([3]) L. E. TOPOL, R. A. OSTERYOUNG et J. H. CHRISTIE, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2857 et les références citées dans cet article.
([4]) L. E. TOPOL, R. A. OSTERYOUNG et J. H. CHRISTIE, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 861.
([5]) G. BIANCHI, T. MUSSINI et C. TRAINI, *Chimica Industria*, 45, 1963, p. 1333.
([6]) T. MUSSINI et G. CASARINI, *Chimica Industria*, 47, 1965, p. 600.
([7]) (*a*) J. MASEK et H. PRZEWLOCKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 670; (*b*) J. MASEK et H. PRZEWLOCKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 3233.
([8]) J. MASEK, *Z. Analyt. Chem.*, 224, 1967, p. 99.
([9]) D. L. EHMAN et D. T. SAWYER, *J. Electroanal. Chem.*, 16, 1968, p. 541.
([10]) H. SCHMIDT et H. STANGE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 293, 1957, p. 274.
([11]) G. KRITZNER, V. GUTMANN et G. SCHOBER, *Mickrochem. Ichnoanal. Acta*, 1964, p. 193.
([12]) R. S. NICHOLSON et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 706.
([13]) R. H. WOPSCHALL et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 1514.
([14]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 10, 1956, p. 416.
([15]) D. T. SAWYER et E. T. SEO, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 23.
([16]) V. PLICHON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 282.
([17]) G. RIBALDONE et A. NENZ, *Chim. Industria*, 48, 1966, p. 139.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble*
et *Faculté des Sciences de Grenoble, Isère.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sections isothermes des systèmes* Ag-Ni-Si *et* Ag-Co-Si *et activité du silicium dans les alliages liquides* (Ni, Si) *et* (Co, Si) *à* 1580°C. Note (*) de MM. **Lionel Martin-Garin**, **Ibrahim Ansara** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sections isothermes des systèmes Ag-Ni-Si et Ag-Co-Si à 1580°C sont déterminées par la méthode de partage. L'activité du silicium dans les alliages liquides (Ni, Si) et (Co, Si) est déduite de ces diagrammes à partir des propriétés thermodynamiques du système Ag-Si.

Les sections isothermes des diagrammes d'équilibre de phases des systèmes métalliques Ag-Ni-Si et Ag-Co-Si à 1580 ± 2°C sont déterminées par l'étude de la distribution du silicium entre les couples de métaux immiscibles Ag, Ni et Ag, Co. La méthode expérimentale est identique à celle qui est décrite dans une Note précédente ([1]). Nous rappelons que les alliages étudiés sont placés dans un creuset en alumine recristallisée

Tableau I.

Système Co-Si.

at. % ((Si))$_{Co}$.	log $\gamma_{((Si))_{Co}}$.
31,70	—1,899
36,50	—1,471
35,70	—1,470
38,12	—1,245
40,00	—1,055
40,90	—1,064
44,80	—0,736
45,00	—0,662
48,20	—0,585
47,90	—0,580
51,00	—0,468
54,50	—0,344
59,50	—0,252
59,00	—0,263
60,40	—0,217
60,00	—0,218
62,90	—0,186
62,50	—0,196
76,50	—0,045

Tableau II.

Système Ni-Si.

at. % ((Si))$_{Ni}$.	log $\gamma_{((Si))_{Ni}}$.
31,10	—2,025
34,50	—1,711
35,50	—1,682
38,25	—1,344
40,40	—1,141
41,85	—1,118
41,65	—1,120
43,60	—0,929
45,90	—0,649
48,70	—0,576
47,70	—0,556
51,25	—0,356
52,60	—0,367
51,90	—0,354
60,00	—0,134

et portés à la température désirée dans un four à résistance de molybdène, sous atmosphère d'argon purifié. L'analyse des phases montre que leur composition n'évolue plus au-delà de 4 h. Lorsque l'équilibre est ainsi atteint, les prélèvements sont effectués dans chaque phase à l'aide d'un tube en silice.

Les figures 1 et 2 représentant le tracé des lacunes de miscibilité, montrent que les solubilités réciproques des métaux solvants sont faibles. Les lignes joignant les points conjugués permettent en outre de calculer l'activité

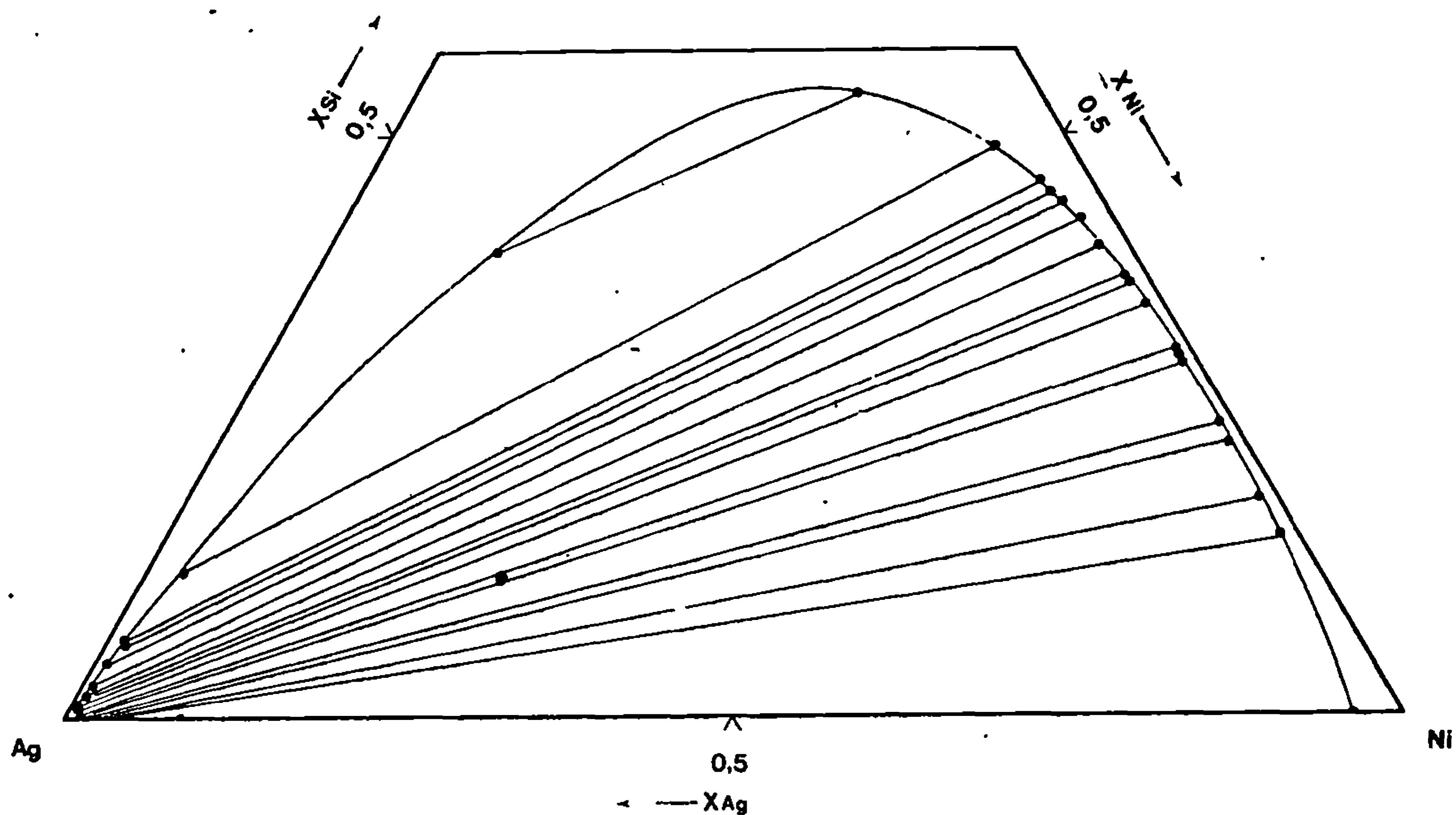


Fig. 1.

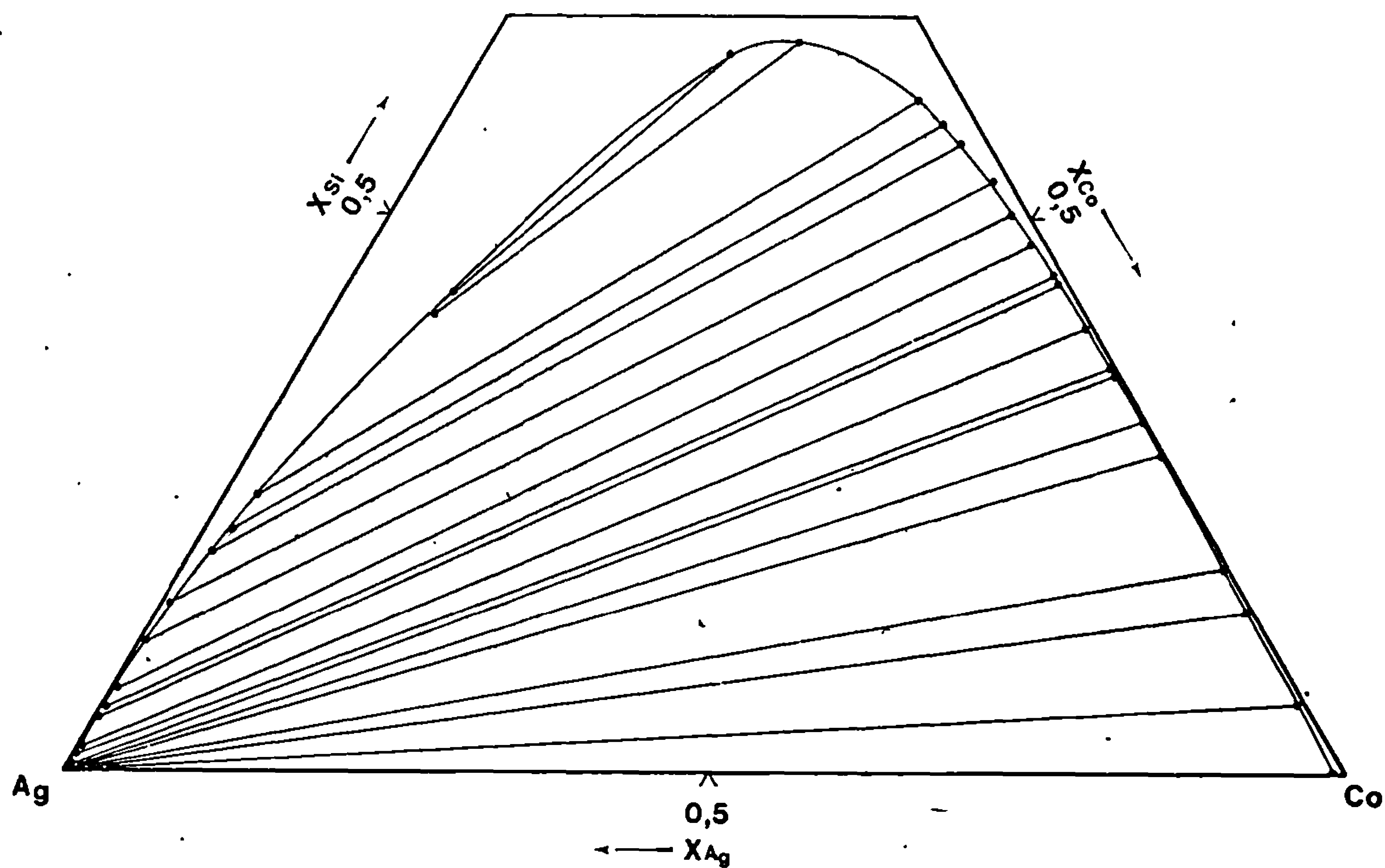


Fig. 2.

du silicium dans les alliages liquides binaires (Ni, Si) et (Co, Si) à partir des valeurs de l'activité du silicium dans l'argent ([2]). Les faibles solubilités réciproques des métaux solvants permettent de négliger les termes correctifs. En effet, pour une solubilité de 3 % de l'argent dans la phase riche en nickel, la correction introduite selon le calcul décrit dans une Note précédente ([2]) correspond à un écart maximal de 3 % sur la valeur de $\log \gamma_{(Si)_{Ni}}$.

L'activité du silicium dans les alliages (Ag, Si) à 1580°C est calculée à partir du diagramme d'équilibre de phases de ce système déterminé par Hager ([3]) et des données sélectionnées par Hultgren et coll. ([4]). Les valeurs calculées de $\log \gamma_{((Si))_{Co}}$ et $\log \gamma_{((Si))_{Ni}}$ sont portées dans les tableaux I et II; les courbes représentatives (*fig.* 3) sont comparées à celles qui sont

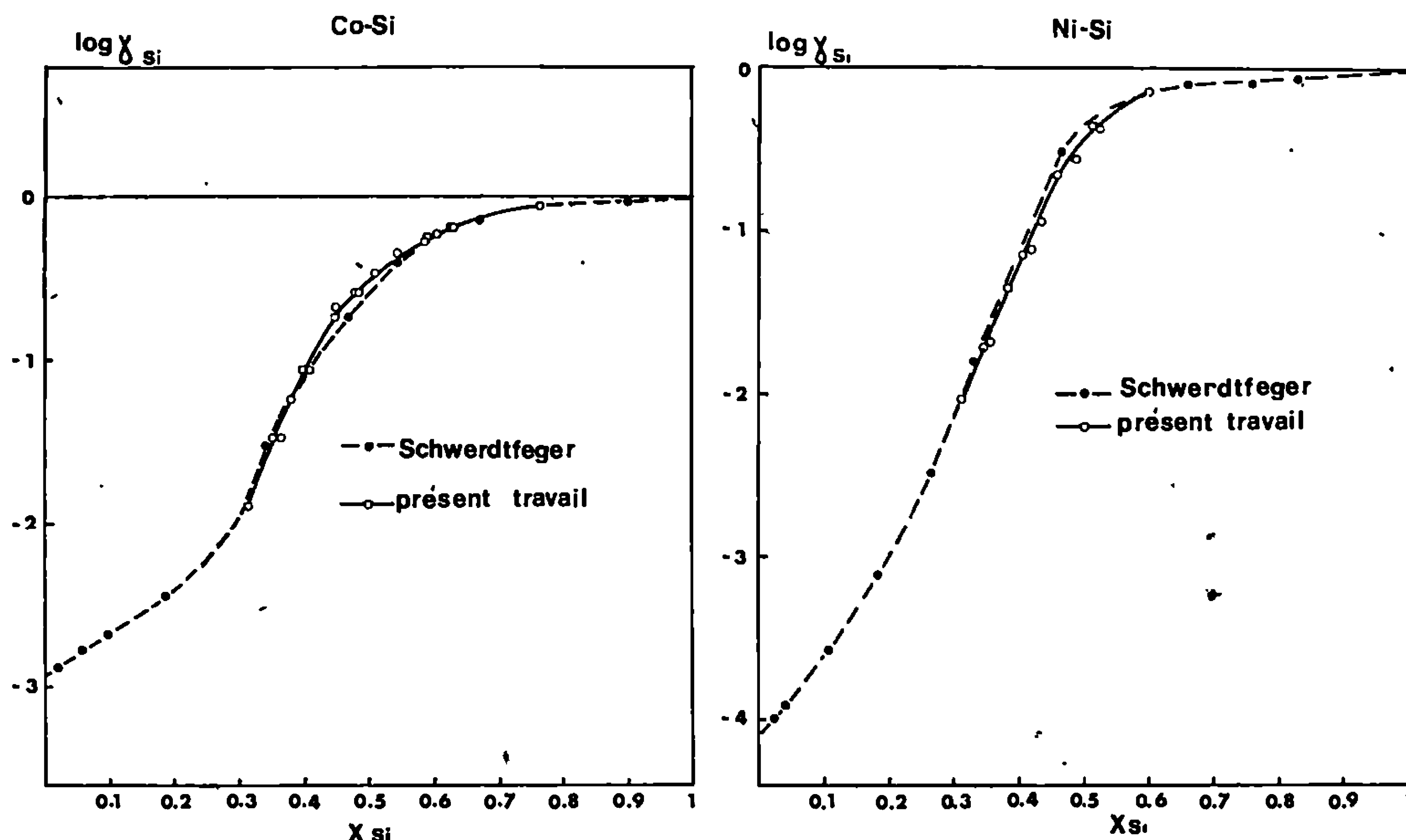


Fig. 3.

déduites des résultats expérimentaux de Schwerdtfeger et Engell [([5]), ([6])] obtenus par une méthode électrochimique. L'accord entre les deux séries de mesures d'origine expérimentale différente est satisfaisant. Il faut cependant remarquer que par la méthode de partage, les concentrations étudiées dans les alliages (Ni, Si) et (Co, Si) sont comprises entre 30 et 60 at-g % de silicium.

Cette étude montre une cohérence très satisfaisante entre les propriétés thermodynamiques des systèmes Ag-Si, Ni-Si ou Co-Si et les sections isothermes déterminées par les auteurs.

(*) Séance du 13 mai 1968.

([1]) F. Vachet, P. Desré et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 453.
([2]) E. Bonnier, P. Desré et I. Ansara, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1524.
([3]) J. P. Hager, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 1000.
([4]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys*, John Wiley and Sons, Inc., supplément March 1966.
([5]) K. Schwerdtfeger et H. J. Engell, *Trans. Met. Soc. A. I .M. E.*, 233, 1965, p. 1327.
([6]) K. Schwerdtfeger et H. J. Engell, *Arch. für Eisenhütten*, 6, 1964, p. 534.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, Grenoble, Isère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique de la formation de figures de corrosion sur le fer par action de l'iode dans divers solvants organiques.* Note (*) de MM. **Jean Bardolle** et **Jean-Pierre Kauffmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique de croissance de figures d'attaque formées par action sur le fer de l'iode dans divers solvants organiques a été étudiée. La vitesse de déplacement des facettes est linéaire et l'énergie d'activation du processus correspond sensiblement à l'enthalpie de vaporisation du solvant. Ce résultat est interprété en tenant compte d'un processus de diffusion des produits de la réaction.

La formation de figures d'attaque sur le fer par action de l'iode dans divers solvants organiques a été étudiée sous son aspect morphologique et en relation avec l'état de surface du métal dans des Notes précédentes ([1]).

La présente étude concerne la cinétique du phénomène et a été effectuée



Fig. 1.

en suivant la réaction directement sous le microscope à l'aide de platines qui ont permis de travailler aux températures comprises entre —15 et + 45°C. Un frigatron (module à effet Peltier) est utilisé pour les températures inférieures à l'ambiante.

La figure 1 montre une séquence de quatre clichés pris à différents temps au cours de la croissance d'une figure obtenue par attaque à l'iode dans l'alcool méthylique sur une surface d'orientation voisine de {100}. L'échantillon utilisé faisait partie d'une série découpée dans un même monocristal. La demi-distance séparant les deux plus grands côtés de ces figures a été mesurée en fonction du temps, ce qui permet de déduire la vitesse de progression de facettes qui sont perpendiculaires à la surface. Pour chaque température un nouvel échantillon de même orientation était utilisé.

La figure 2 groupe les résultats obtenus pour une concentration de 2 g d'iode dans 100 ml de méthanol. Ces courbes appellent quelques remarques. On constate d'une façon générale que la vitesse de déplacement de l'interface réactionnel est constante pendant une partie du temps puis s'annule ensuite

brusquement. Notons que certaines courbes ne passent pas par l'origine, ceci peut être dû à deux causes, soit que l'échantillon n'est pas à la température du bain au moment où on le plonge dans la cuve à réaction (le régime linéaire n'est alors atteint qu'après le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre thermique), soit encore que la figure observée n'ait commencé à croître qu'après plusieurs minutes. Signalons enfin que la taille maximale des figures ne paraît pas directement liée à la température de réaction,

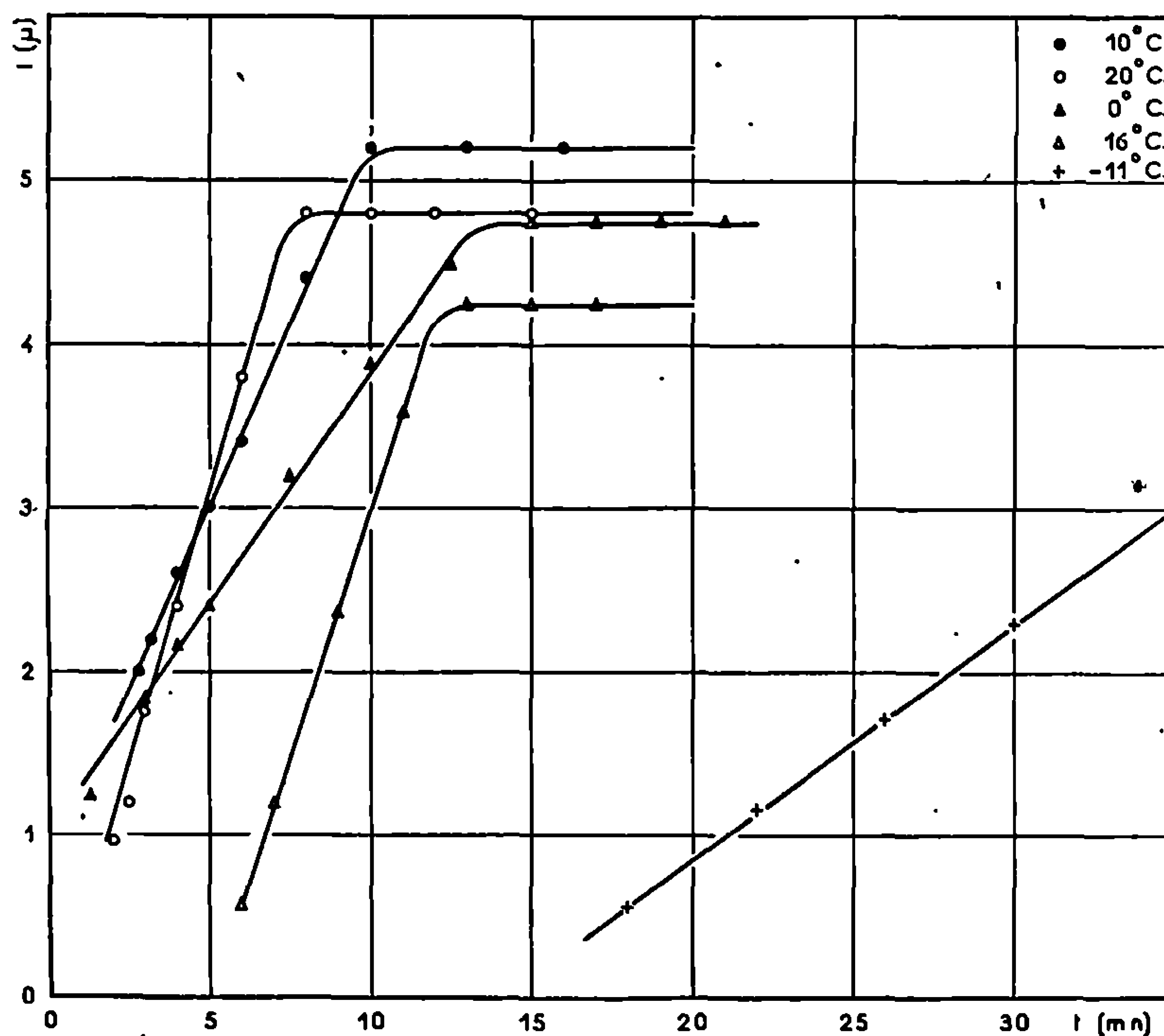


Fig. 2.

bien qu'en général une température inférieure à 0°C semble favoriser un développement plus important. Le tableau ci-dessous donne la vitesse k de déplacement du plan d'attaque en fonction de la température pour une solution à 2 g d'iode pour 100 ml de méthanol.

(°C)	20.	16.	10.	0.	—11.
T (°K)	293	289	283	273	262
$\frac{1}{T}$	0,00314	0,00346	0,00353	0,00366	0,00381
k (μ/mn)	0,68	0,59	0,45	0,28	0,15

Sur la figure 3 nous avons porté log k en fonction de 1/T. La pente de la droite obtenue fournit l'énergie d'activation de la réaction, soit environ 8,5 kcal/mole. Des cinétiques à des concentrations plus faibles

d'iode ont conduit à la valeur moyenne de 9,5 kcal/mole. Dans l'alcool propylique normal à la concentration de 0,5 g d'iode pour 100 ml d'alcool, l'énergie d'activation est de 11,5 kcal/mole. Elle est seulement de 8 kcal/mole entre 25 et 45°C pour l'iode dans l'acétate d'éthyle.

Les résultats précédents conduisent à penser qu'il s'agit d'une réaction d'interface qui pourrait être par exemple la chimisorption de l'iode. Toutefois l'énergie d'activation trouvée correspondant pratiquement à

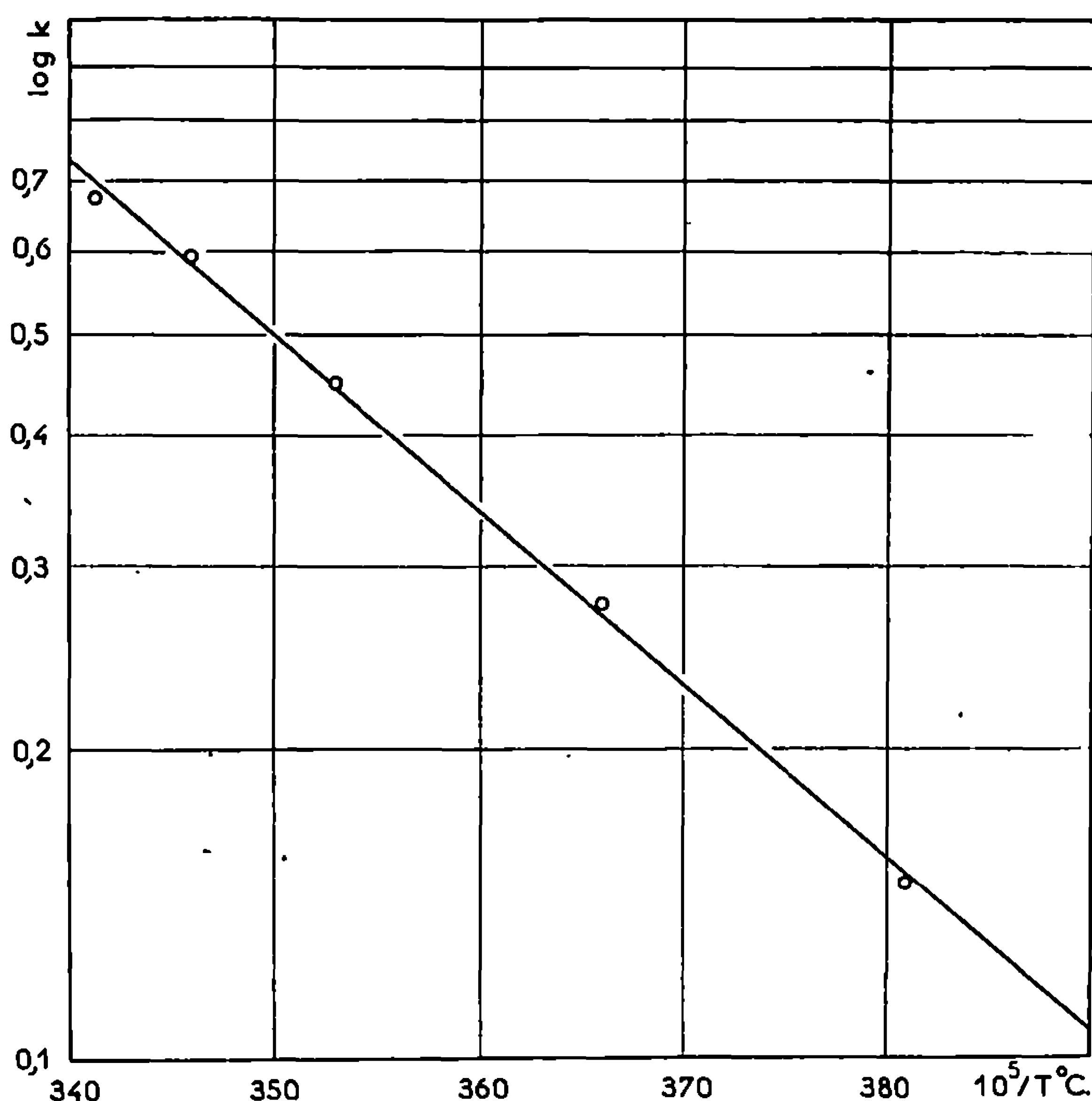


Fig. 3.

l'enthalpie de vaporisation du solvant dans chaque cas (ΔH_v à 20°C est 9,2 kcal/mole pour le méthanol, 10,8 pour le propanol et 7,8 pour l'acétate d'éthyle), d'autres mécanismes paraissent plus vraisemblables.

Une première explication serait d'admettre qu'au cours du passage en solution de l'iodure, il doit se créer une lacune dans le solvant; la création de celle-ci nécessite une énergie égale à l'enthalpie de vaporisation.

Une autre explication consisterait à faire intervenir la diffusion des produits de réaction. Soit C_0 la concentration en iodure au voisinage immédiat de la surface du métal supposée constante, admettons qu'il existe une couche de solution d'épaisseur également constante à travers laquelle la concentration en iodure décroît linéairement jusqu'à une valeur nulle, le gradient de concentration en iodure est alors égal à C_0/x. La loi de Fick donne pour la vitesse de passage de l'iodure en solution par unité de surface s du métal $(1/s)(dn/dt) = D(C_0/x)$ expression dans laquelle dn

est le nombre de molécules d'iodure ferreux passant en solution pendant le temps *dt* et D le coefficient de diffusion. On voit immédiatement que si x est constant, la vitesse de dissolution par unité de surface est constante. On peut supposer que chaque molécule de FeI_2 formée libère deux ions I^- et un ion Fe^{2+} qui dès leur passage en solution donnent probablement des ions complexes avec les molécules de solvant et d'iode, et doivent ensuite diffuser à partir de l'interface réactionnel. Or on sait, comme l'ont montré les travaux sur la viscosité ou la diffusion dans les liquides [2] que l'énergie d'activation correspondant à la diffusion d'une particule dans un liquide correspond très souvent au tiers, quelquefois au quart de l'enthalpie de vaporisation du solvant sans que les dimensions de la particule influencent sensiblement cette valeur. Étant donné qu'au cours de la diffusion d'une molécule d'iodure ferreux, trois ions doivent se déplacer simultanément, il y a lieu de supposer que l'énergie d'activation est trois fois celle nécessaire au déplacement d'une particule unique. On retrouve en conséquence pour l'énergie d'activation une valeur correspondant à l'enthalpie de vaporisation du solvant.

Signalons en terminant que la cinétique de formation de figures d'attaque peu profondes, limitées par des plans d'indices élevés a été étudiée dans le cas du cuivre, à l'aide d'une méthode électrochimique, par F. W. Young et Jr. and L. D. Hulett et que ces auteurs avaient également observé des lois linéaires de croissance [3].

Nous pensons en définitive que les résultats précédents peuvent apporter une contribution à l'interprétation des mécanismes de l'attaque des métaux par les solutions.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) J. P. Kauffmann et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 439, 760; J. P. Kauffmann, *Ibid.*, 266, série C, p. 1272.

(2) S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring, *The theory of Rate Processes*, New-York and London, 1941.

(3) F. W. Young Jr et L. D. Hulett, *Metal Surfaces*, American Society for Metals (A. S. M.), Metals Park, 1963, p. 375.

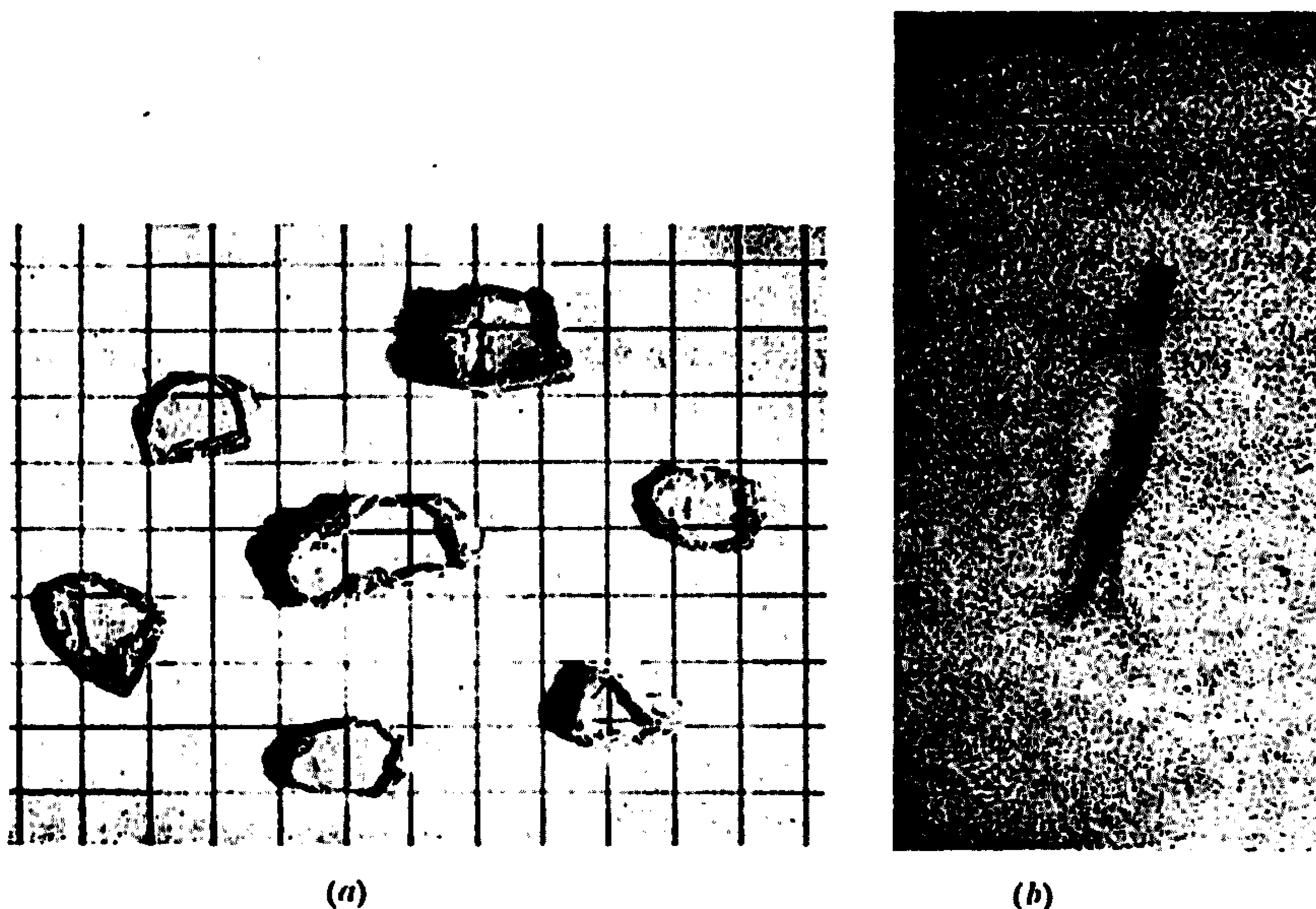
(Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-La-Source, Loiret.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'élaboration de monocristaux de zircone stabilisée et sur certaines propriétés de la solution solide cubique zircone-chaux.* Note (*) de M. **Daniel Michel**, Mme **Monique Perez y Jorba** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux de zircone stabilisée à la chaux ont été élaborés par refroidissement lent ou tirage à partir de bains fondus. Leur microdureté a été mesurée. Par traitement thermique à 1150°C certains monocristaux subissent des modifications de structure.

Dans une Note précédente, nous avons décrit une méthode permettant la fusion d'oxydes réfractaires par induction haute fréquence (1).

Des monocristaux de zircone cubique stabilisée par divers oxydes (chaux, magnésie, oxydes des éléments des lanthanides) peuvent être



(a) (b)

Fig. 1.

(a) Monocristaux de zircone stabilisée à la chaux (G × 1,3; épaisseur : 2 à 5 mm).

(b) Tache de focalisation à grande distance.

élaborés à partir du bain :

a. soit par refroidissement lent de la masse fondue, la vitesse de croissance (déplacement de l'interface solide-liquide) étant de l'ordre de 1 cm/h;

b. soit par la méthode de Czochralski, le tirage étant effectué avec une vitesse de 2 cm/h.

Les cristaux obtenus sont parfaitement transparents. Les taches de Laue ne présentent ni astérisme, ni dédoublements. L'étude d'une tache de focalisation à grande distance (méthode de Guinier-Tennevin) sur un cristal de 2 mm d'épaisseur montre que la désorientation n'excède pas 20'.

Nous avons préparé une série d'échantillons monocristallins de différentes orientations et de différentes compositions (de 7 à 21 mole % CaO dans le domaine de la solution solide cubique) pour l'étude des propriétés mécaniques et structurales.

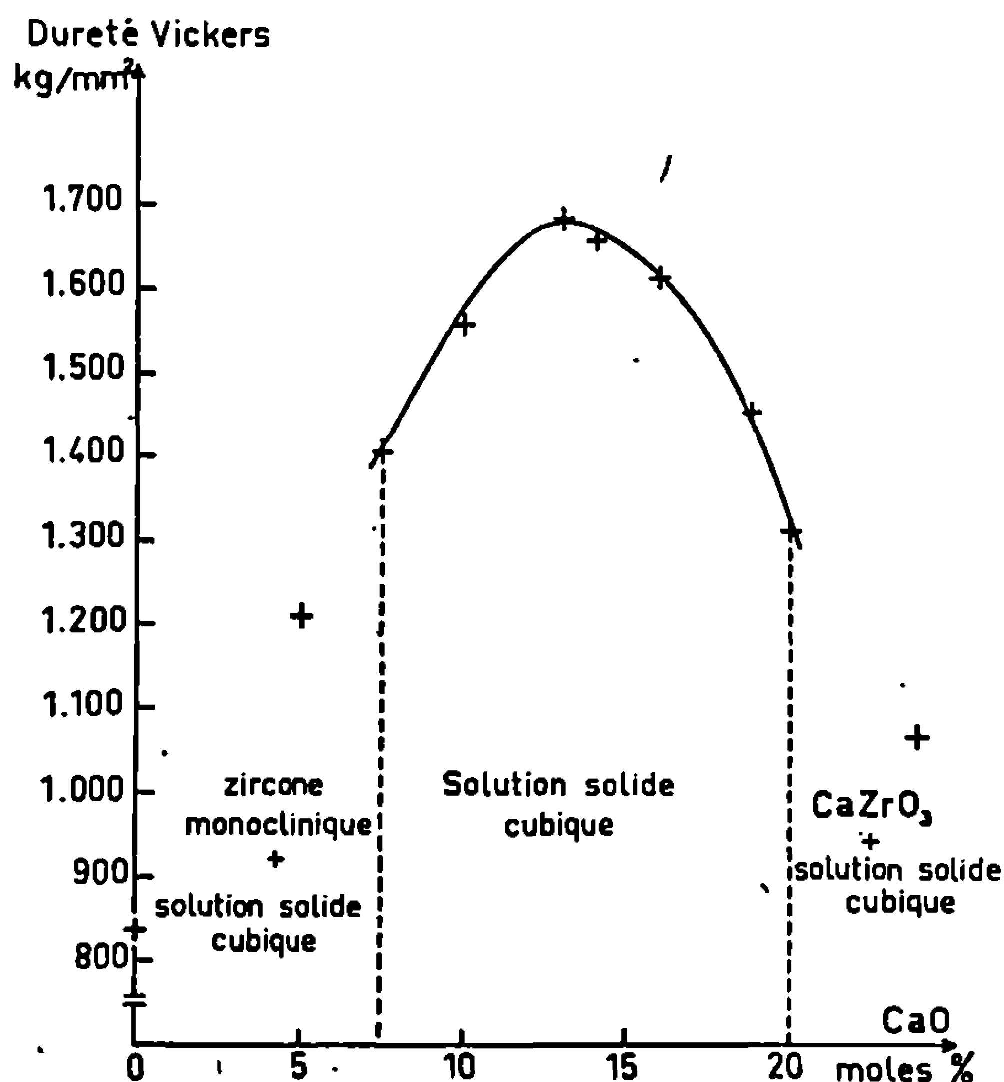


Fig. 2. — Variation de la microdureté en fonction de la teneur en chaux sur des échantillons obtenus après fusion.

La microdureté a été mesurée par la méthode Vickers.

Deux faits sont à signaler :

a. la valeur élevée de la microdureté dans le domaine de la solution solide cubique (supérieure à 1500 kg/mm²). Par comparaison celle de la zircone pure monoclinique est seulement de 840 kg/mm² et celle de la chaux 420 kg/mm² ;

b. la présence d'un maximum de dureté (1700 kg/mm²) pour des échantillons contenant 13 mole % CaO.

Les mesures effectuées sur des monocristaux recuits à basse température montrent des variations des valeurs de la dureté que l'on peut attribuer à l'établissement d'états ordonnés pour les fortes teneurs en chaux (15 à 20 mole % CaO).

En effet, si la solution solide cubique de type fluorine est désordonnée à haute température, des états ordonnés ont été signalés à basse tempé-

rature pour différentes compositions [([2]), ([3])]. Ils ont été mis en évidence par une diminution de la conductivité électrique et l'apparition d'interférences nouvelles dans les diagrammes de diffraction de rayons X et des neutrons.

Pour la solution solide contenant 20 mole % chaux, une interprétation du diagramme de l'état ordonné avait été proposée ([3]) à l'aide d'une maille cubique $a' = 4\, a$ ($a =$ arête de la maille de la solution solide cubique type fluorine). En réalité cette interprétation ne permet pas de rendre compte de toutes les interférences du diagramme.

Nous avons pu obtenir après chauffage de plusieurs semaines à 1150°C de monocristaux de composition 80 mole % ZrO_2, 20 mole % CaO, une surstructure particulièrement nette. L'étude de la structure est actuellement en cours. Nous pouvons dès maintenant affirmer que cette phase n'est isomorphe ni du composé homologue $CaHf_4O_9$ obtenu avec l'oxyde de hafnium, ni du composé mixte $CaHf_2Zr_2O_9$ ([4]).

(*) Séance du 13 mai 1968.

([1]) D. Michel, M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 263, série C 1966, p. 1366.

([2]) R. E. Carter et W. L. Roth, *General Electric Report* n° 67 C, 1967, p. 308.

([3]) T. Y. Tien et E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 4, 1963, p. 1041-1047.

([4]) C. Delamarre, *Silicates industriels*, 32, n° 10, 1967, p. 345-353.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État solide,*
Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'amidure ternaire* $K_2Mg(NH_2)_4$, *l'imidure* $K_2Mg(NH)_2$ *et le nitrure double* KMgN. Note de MM. **Pierre Palvadeau** et **Jean Rouxel**, transmise par M. Georges Champetier.

L'amidure ternaire $K_2Mg(NH_2)_4$ est caractérisé pour la première fois par son spectre de diffraction X. L'obtention de monocristaux a permis la détermination des constantes cristallographiques : le réseau, orthorhombique, possède les paramètres $a = 7,01 \pm 0,01$ Å, $b = 7,45 \pm 0,01$ Å, $c = 26,01 \pm 0,02$ Å. Le groupe d'espace est D_{2h}^{4} et il y a huit motifs $K_2Mg(NH_2)_4$ par maille élémentaire. La dégradation thermique sous vide mène successivement à l'imidure $K_2Mg(NH)_2$ et au nitrure double inédit KMg N.

Dans le cadre d'une étude générale du comportement des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide vis-à-vis des métaux, Franklin [1] et Bergström [2] ont signalé une interaction entre les solutions de potassium et le magnésium conduisant à un dérivé auquel ils attribuent la formule $K_2Mg(NH_2)_4$. Toutefois, ces auteurs ne soumettaient le produit obtenu à aucune étude chimique ou structurale.

Nous avons étudié systématiquement l'action de solutions de potassium dans l'ammoniac liquide sur le magnésium métallique. A — 40°C le rendement est très mauvais; par contre, en tubes scellés à la température ordinaire on obtient facilement un composé dont l'analyse chimique confirme l'identité avec le produit signalé antérieurement.

Par ailleurs, suivant la durée des expériences, la vitesse d'évaporation de l'ammoniac, il a été possible d'obtenir de petits monocristaux translucides. Les dosages effectués sur des cristaux triés à la pince montrent un excellent accord avec les valeurs théoriques correspondant à la formule $K_2Mg(NH_2)_4$:

	K.	Mg.	N.
% trouvé	47,05	14,55	38,20
% théorique	46,99	14,46	38,55

L'étude par diffraction X des monocristaux permet d'établir que le réseau de $K_2Mg(NH_2)_4$ est orthorhombique. La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite sur des spectres de Laüe par transmission. Des clichés de cristal tournant complétés par des diagrammes effectués à la chambre de précession de Buerger permettent alors une détermination complète de la maille élémentaire. Après affinage par indexation des spectres de poudre, les valeurs des paramètres a, b, c sont les suivantes :

$$a = 7,01 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 7,45 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 26,01 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches met en évidence les règles d'existence suivantes : les taches $h\,k\,0$ n'apparaissent que pour $k = 2n$, $h\,0\,l$ pour $l = 2n$, $0\,k\,l$ pour $k + l = 2n$, $0\,0\,l$ pour $l = 2n$ et $0\,k\,0$ pour $k = 2n$. Ceci permet de caractériser le groupe

d'espace $D_{2h}^{4} = P\,bcn$. Le tableau I donne le spectre de poudre de $K_2Mg(NH_2)_4$ avec les indexations des différentes distances interréticulaires.

TABLEAU I.

h k l.	d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	I.	h k l.	d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	I.
0 1 1......	7,17	7,16	tf	2 2 2.....	2,505	2,505	ttf
1 0 2......	6,16	6,16	F	1 0 10.....	2,439	2,442	tf
0 1 3......	5,62	5,64	f	2 0 8.....	2,384	2,385	f
1 1 1......	5,02	5,01	m	3 0 2.....	2,300	2,300	tf
1 0 4......	4,76	4,77	f	2 2 6.....	2,203	2,201	tf
1 1 3......	4,40	4,40	tf	0 0 12.....	2,168	2,168	ttf
0 1 5......	4,27	4,27	tf	1 0 12.....	2,075	2,073	tf
2 0 0......	3,510	3,505	f	1 2 10.....	2,040	2,042	ttf
2 0 2......	3,390	3,384	f	2 2 8.....	2,006	2,009	ttf
0 1 7......	3,324	3,329	ttf	3 0 8.....	1,897	1,898	f
0 0 8......	3,251	3,252	f	0 4 0.....	1,860	1,862	tf
1 2 2......	3,189	3,189	tf	1 2 12.....	1,814	1,812	tf
1 2 3......	3,086	3,076	f	4 0 2.....	1,739	1,737	f
1 2 4......	2,938	2,936	m	0 0 16.....	1,622	1,626	tf
0 2 6......	2,824	2,826	TF	1 0 16.....	1,582	1,586	tf
2 0 6......	2,729	2,727	F	4 2 4.....	1,538	1,541	ttf
1 2 6......	2,619	2,622	f	0 5 3.....	1,464	1,467	tf
2 2 0......	2,556	2,552	tf	3 4 4.....	1,419	1,415	ttf
				5 0 4.....	1,374	1,371	ttf

La densité mesurée selon une méthode basée sur la poussée hydrostatique, mise au point par P. Hagenmuller et coll. ([3]), $d = 1,60$, implique la présence de huit motifs $K_2Mg(NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 1,62$).

TABLEAU II.

$K_2Mg(NH_2)_2NH$.		$K_2Mg(NH)_2$.		KMgN.	
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å)	I.
5,54	tf	3,99	f	6,88	f
4,79	M	3,72	f	6,36	tf
3,08	M	3,50	f	4,48	tf
3,00	M	3,30	f	3,45	tf
2,684	m	3,19	tf	3,36	f
2,570	f	3,129	f	3,28	tf
2,500	f	2,919	F	2,99	m
2,336	f	2,684	F	2,748	TF
2,298	tf	2,431	f	2,420	tf
2,090	f	2,307	f	2,330	tf
2,005	m	2,175	ttf	2,249	ttf
1,890	tf	2,109	F	2,180	tf
1,833	tf	1,975	m	2,103	F
1,644	tf	1,899	ttf	2,028	f
1,572	f	1,832	tf	1,727	m
		1,454	tf	1,570	tf
		1,381	tf	1,492	F
		1,343	f	1,272	f
				1,218	f

Chauffé sous vide $K_2Mg(NH_3)_4$ perd une première mole NH_3 dès 70°C, une deuxième à 120°C. L'imido amidure $K_2Mg(NH_2)_2(NH)$ et l'imidure $K_2Mg(NH)_2$ formés successivement au cours de ce processus de dégradation sont cristallisés, le tableau II en donne les spectres Debye-Scherrer.

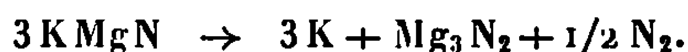
L'imidure $K_2Mg(NH)_2$ est stable jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température il se décompose à son tour avec départ d'amidure de potassium. Extrêmement lente à 250°C, la dégradation nécessite encore 30 jours à 320°C pour être achevée. L'analyse chimique du produit résiduel en accord avec la perte de poids et la quantité d'amidure de potassium formée, permet de lui attribuer la formule KMgN,



$$K_2Mg(NH)_2 \rightarrow KMgN + KNH_2.$$

Le spectre Debye-Scherrer de ce nitrure double est donné dans le tableau II. Il est indexable dans le système quadratique avec les paramètres $a = 8{,}97$ Å et $c = 6{,}90$ Å, cependant, n'ayant pas obtenu de monocristaux nous ne pouvons avancer ce système en toute certitude.

Le nitrure double K MgN est très peu stable. Dès 330°C il se dissocie avec départ d'azote et perte de potassium qui se dépose en miroir sur le tube réactionnel. Le résidu de dégradation est du nitrure de magnésium



$$3KMgN \rightarrow 3K + Mg_3N_2 + 1/2\, N_2.$$

L'instabilité de KMgN conjuguée à sa vitesse de formation extrêmement lente à partir de l'imidure fait que sa mise en évidence ne peut résulter que d'expériences menées pendant de très longues durées à 320°C.

L'étude précédente fait dès à présent l'objet d'une transposition aux autres métaux alcalins et alcalinoterreux.

(1) C. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27, 1905, p. 831.
(2) F. W. Bergstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2848.
(3) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C. N. R. S., 1965.

(Laboratoire de Chimie minérale A,
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'influence de quelques acétates et acétylacétonates métalliques utilisés comme agents amorceurs, dans la préparation par voie radicalaire, de diphényle et α, α'-dinaphtyle à l'aide d'organomagnésiens et d'organolithiens.* Note de MM. **Robert Pallaud** et **Jean-Louis Zenou**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient l'action de différents acétates et acétylacétonates métalliques anhydres utilisés comme agents amorceurs de réactions radicalaires dans la synthèse du diphényle et de l'α, α'-dinaphtyle. Les composés renfermant des métaux de transition donnent les meilleurs rendements.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié l'influence de quelques sels métalliques utilisés comme amorceurs dans la synthèse de diaryles symétriques. Afin de compléter cette étude, nous avons examiné le rôle de certains organométalliques tels que les acétates et les acétylacétonates. Ces composés sont utilisés comme catalyseurs d'oxydation ou d'autoxydation. Le comportement des acétylacétonates dans les systèmes autoxydables dépend, non seulement de leurs caractéristiques propres (nature du métal, structure électronique et géométrique, potentiel red-ox et solubilité), mais aussi du substrat et des conditions expérimentales. Les acétates, sauf ceux de cobalt et de cuivre, ont été peu étudiés, bien qu'ils semblent avoir une influence importante dans les autoxydations radicalaires. Aussi il nous a semblé intéressant de les utiliser comme amorceurs de radicaux libres dans la synthèse du diphényle et de l'α, α'-dinaphtyle, à l'aide d'organolithiens ou d'organomagnésiens.

Le mode opératoire utilisé est analogue à celui que nous avons décrit antérieurement [2]. Le magnésium employé avait la pureté type C. E. A. [3]. Le lithium, purifié (titre 99,444 % en lithium) ne contenait que 0,005 % de fer et 0,005 % de métaux lourds exprimés en plomb. Le solvant utilisé dans tous les cas était l'éther : solvant nucléophile, d'effet cage moyen inférieur à celui du benzène.

Les acétylacétonates ont été préparés par divers procédés :

L'acétylacétonate de chrome a été préparé par le procédé Urbain et Combes [4], en ajoutant à une solution légèrement acide (pH 5) d'acétylacétone, du nitrate de chrome en solution aqueuse. On obtient des cristaux rouge violacé, après purification par cristallisation dans le benzène. Litt. F 216°; tr. F 215°.

L'acétylacétonate de cobalt a été obtenu en laissant réagir directement l'acétylacétone sur l'hydroxyde cobaltique : cristaux vert foncé. Litt. F 240°; tr. F 241°.

L'acétylacétonate de nickel a été préparé par le même procédé, mais en extrayant au soxhlet à l'aide de l'éther. Litt. F 140°; tr. F 140°.

L'acétylacétonate de fer a été préparé de la même manière. Litt. F 185°; tr. 184° après recristallisation dans le benzène. L'acétylacétonate de vanadium a été préparé par le procédé Morgan et Moss ([5]) par action du trichlorure de vanadium sur l'acétylacétone en ajoutant une solution alcoolique de soude. Litt. F 265-270°; tr. F 268°.

L'acétylacétonate de cuivre a été préparé en laissant réagir une solution bouillante d'acétylacétone sur du chlorure de cuivre : Litt. F 115°; tr. F 115°,5 après recristallisation dans l'alcool.

Les composés organométalliques utilisés comme amorceurs ont été soumis à une dessiccation soignée sous pression réduite (12 mm) dans une étude à vide pendant 10 à 12 h à la température maximale de 80°, afin d'éviter toute décomposition.

Le diphényle et l'α, α'-dinaphtyle ont été purifiés par recristallisation, puis par zone fondue. Leur pureté a été contrôlée par l'analyse élémentaire et par le spectre d'absorption dans l'infrarouge.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I.

	Rdt % en diphényle		Rdt % en α, α'-dinaphtyle	
Sels amorceurs.	magnésien.	lithien.	magnésien.	lithien.
Chlorure cobalteux	72	60	65	35
Acétate de cobalt	50	65	40	25
Acétylacétonate de cobalt	65	40	34	25
» de cuivre	25	15	10	0
Acétate de cuivre	30	20	15	5
Acétylacétonate de chrome	50	45	25	10
Acétate de chrome	20	25	10	0
Acétylacétonate de nickel	68	50	53	20
Acétate de nickel	57	40	47	15
Acétylacétonate de fer	45	30	30	15
Acétate de fer	40	47	30	10
Acétylacétonate de vanadium	55	40	35	15

L'examen de ces résultats montre que les rendements varient suivant la nature de l'agent amorceur. On constate que les meilleurs rendements sont obtenus en général avec les composés organométalliques contenant des métaux de transition (cobalt, nickel, vanadium, fer). Le chlorure de cobalt reste cependant l'agent propagateur le plus efficace. Ce sont les composés de réduction des acétates et acétylacétonates qui agissent comme agents de propagation. La première hypothèse de Kharash, basée sur la production transitoire d'un sous-halogénure de cobalt hypothétique, CoCl, ne paraît pas devoir être retenue. Cependant celle de Wild et Mac Cormack ([6]) dans laquelle l'intermédiaire agissant serait le métal finement pulvérisé qui se formerait au cours de la réaction, paraît plus logique si l'on se réfère à des travaux antérieurs ([7]).

Les rendements en α, α'-dinaphtyle sont notablement inférieurs à ceux en diphényle. Cela paraît être dû au radical libre naphtyl, plus fortement stabilisé par délocalisation de l'électron non apparié (8).

(1) R. Pallaud et J.-M. Pléau, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 316.
(2) R. Pallaud et J.-P. Morizur, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.
(3) Hérenguel et Chaudron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1000 et 1545.
(4) Combes et Urbain, *Ann. chim. Phys.*, 12, 1887, p. 245.
(5) Morgan et Moss, *J. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 83.
(6) Wild et Mac Cormack, *Journal of Organic Chemistry*, 13, 1943, p. 101.
(7) G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 771 et 1131.
(8) R. Daudel, R. Lefebvre et Moser, *Quantum chemistry Methods and application*, Interscience Publisher, 1959.

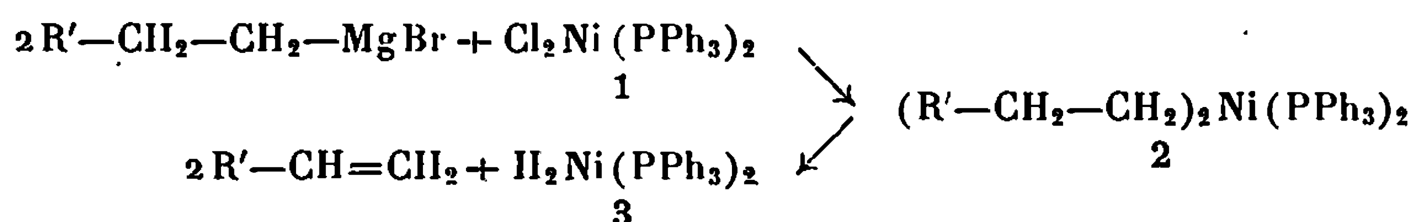
(Laboratoire de Chimie organique appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de propylmagnésium sur les alcools allyliques en présence de dichloro bis(triphénylphosphine) nickel. Formation d'oléfines.* Note (*) de MM. **Hugh Felkin** et **Gérard Swierczewski**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action du bromure de propylmagnésium sur certains alcools allyliques, en présence de quantités catalytiques de dichloro bis(triphénylphosphine) nickel 1 conduit à des mélanges d'oléfines, de même structure carbonée que les alcools de départ. L'entité catalytique réelle est vraisemblablement le dihydrido bis(triphénylphosphine) nickel 3.

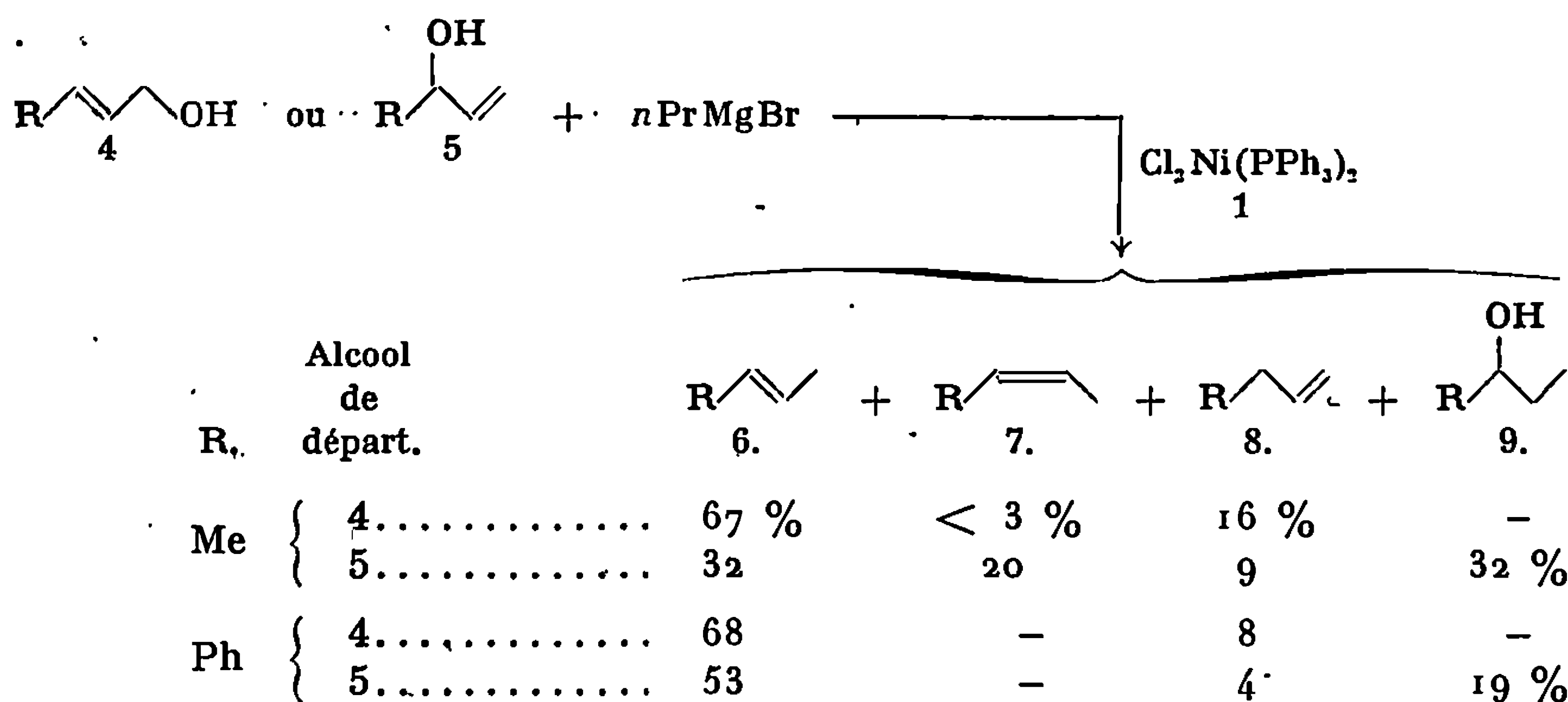
Si les organomagnésiens très réactifs (allyle, benzyle, etc.) s'additionnent sur la double liaison de certains alcools allyliques ([1]), les halogénures d'alkylmagnésium ne donnent que la réaction attendue avec l'hydrogène mobile de l'hydroxyle. Nous avons constaté que la présence, dans ce dernier cas, de quantités catalytiques de certains complexes de métaux de transition entraîne l'expulsion du groupe hydroxyle de l'alcool allylique, avec formation d'oléfines. Le complexe le plus efficace, jusqu'à maintenant, s'est avéré être le dichloro bis (triphénylphosphine) nickel 1 ([2]).

Une mole de ce complexe, en suspension dans l'éther, réagit instantanément avec un excès de bromure de *n*-butylmagnésium pour donner 2 moles de butène-1 [([3]), ([4])] et une solution brun rouge. Cette solution, si elle est relativement concentrée, laisse déposer des cristaux rouges, que nous n'avons pas isolés mais que nous supposons être un dihydrido bis(triphénylphosphine) nickel 3, formé à partir d'un dibutyl bis(triphénylphosphine) nickel 2 (R' = Et) intermédiaire ([5]). D'une manière analogue, l'action d'un excès de bromure de *n*-propylmagnésium (4 moles) sur le complexe 1 (0,1 mole) fournit une solution éthérée brun rouge, avec dégagement de propène ([4]).



Cette dernière solution, contenant 0,1 mole de complexe de nickel, transforme rapidement (1 h d'ébullition) 1 mole des alcools allyliques monosubstitués 4 et 5 (R = Me et Ph) ([6]) en un mélange de carbures éthyléniques 6, 7 et 8; dans le cas des alcools 5, qui ont une double liaison terminale, il se forme également les alcools saturés 9. Les rendements [([4]), ([7])] sont indiqués dans le schéma. On observe un dégagement concomitant de propane (provenant notamment de la réaction avec

l'hydrogène mobile) et d'une quantité supplémentaire de propène (environ 1 mole), ainsi que la formation de cristaux incolores qui contiennent sans doute l'oxyde de magnésium ([8]).



R.	Alcool de départ.	6.	7.	8.	9.
Me	4	67 %	< 3 %	16 %	–
	5	32	20	9	32 %
Ph	4	68	–	8	–
	5	53	–	4	19 %

Il est intéressant de noter que les proportions des butènes obtenus à partir des alcools 4 et 5 (R = Me) sont différentes, et fort éloignées, dans les deux cas, des proportions thermodynamiques [6:7:8 (R = Me) = 76:21:3 ([9])]; nous avons d'ailleurs vérifié que l'isomérisation des oléfines 6, 7 et 8 (R = Me et Ph) est négligeable dans les conditions de nos expériences. Les mélanges d'oléfines obtenus constituent donc bien les produits cinétiques et les réactions partant des alcools isomères 4 et 5 ne passent pas (ou pas exclusivement) par un intermédiaire commun.

Bien que le mécanisme de cette réaction d'hydrogénolyse ne soit pas élucidé, nous pensons que l'entité catalytique réelle est le dihydrure plan-carré 3. Celui-ci forme vraisemblablement un complexe avec les alcoolates halogéno-magnésiens allyliques correspondant aux alcools 4 ou 5. Ce complexe se scinderait ensuite pour donner les différentes oléfines 6, 7 et 8, et un nouveau complexe à partir duquel le dihydrure 3 serait immédiatement régénéré sous l'action du bromure de propylmagnésium en excès.

Nous poursuivons activement l'étude de réactions catalytiques de ce type, notamment dans des cas où l'organomagnésien ne possède pas d'hydrogène en β, et où le dihydrure 3 ne peut donc pas se former.

(*) Séance du 20 mai 1968.

([1]) M. Chérest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 875.

([2]) L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 719.

([3]) Le butène-1 contient du butane (vraisemblablement adventice) et des traces de *cis* et *trans*-butène-2.

([4]) Les carbures en C_3 et C_4 ont été identifiés et dosés, après distillation du mélange réactionnel, par chromatographie gazeuse sur une colonne de squalane, entre —25° et +20°, l'éther servant d'étalon interne.

(5) Des complexes du nickel du type 2 et 3 ne semblent pas avoir été isolés (J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1718), mais la préparation de complexes du platine $Alk_2Pt(PR_3)_2$, et leur transformation en hydrure, sont bien connues (J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 4020, et 1962, p. 5075; M. L. H. Green, *Organometallic Compounds*; 2. *The Transition Elements*, 3e édition, Methuen, Londres, 1968, p. 211 et 224).

(6) Certains alcools allyliques disubstitués (pentène-3 ol-2, par exemple) réagissent également, mais beaucoup plus lentement.

(7) Les carbures 6 et 8 (R = Ph), et les alcools 9, ont été dosés par chromatographie gazeuse et identifiés par comparaison à des échantillons authentiques.

(8) Il s'agit vraisemblablement, au moins en partie, d'un éthérate mixte d'oxyde et de bromure de magnésium, $Mg_4Br_6O, 4C_4H_{10}O$; *cf.* G. Stucky et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4821.

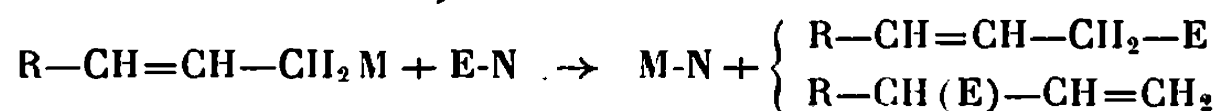
(9) J. F. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer et F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 36, 1946, p. 559 (cités par J. M. Clayton et A. M. Eastham, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1636).

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques réactions de substitution électrophile sur des organométalliques α-éthyléniques substitués (zincique, magnésien, lithien).* Note (*) de MM. **Claude Bouchoule** et **Philippe Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude comparative de l'intervention de la transposition allylique lors de l'action du bromure d'allyle, d'aldimines aliphatiques et de nitriles sur quelques organométalliques α-éthyléniques substitués est effectuée.

Un organométallique α-éthylénique substitué peut réagir sur un composé E-N (E, pôle électrophile; N, pôle nucléophile) pour conduire à deux produits :



$$R{-}CH{=}CH{-}CH_2M + E\text{-}N \rightarrow M\text{-}N + \begin{cases} R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}E \\ R{-}CH(E){-}CH{=}CH_2 \end{cases}$$

Ayant récemment mis au point la préparation d'organolithiens α-éthyléniques substitués par coupure de l'éther-oxyde $R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OC_6H_5$ à l'aide de lithium au sein de tétrahydrofuranne ([1]), nous nous sommes proposés de comparer la réactivité de ce réactif avec celle des organomagnésiens et des organozinciques allyliques préparés selon ([2]) et ([3]). Jusqu'à maintenant, nous avons envisagé les réactions avec le bromure d'allyle, des aldimines et des nitriles. Toutes ces condensations ont été réalisées en milieu tétrahydrofurannique afin que l'influence du solvant soit toujours la même.

a. Bromure d'allyle. — L'un de nous a précédemment montré ([4]) que, dans le cas d'un organozincique, la réaction se fait avec retournement pratiquement total de structure au niveau de l'organométallique. Avec un organomagnésien, la réaction n'est plus univoque et l'on obtient un mélange de deux carbures [([5]), ([6])]. Nous avons repris ces expériences et les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ +	Rdt (%).	A (%).	B (%).
$C_4H_9{-}CH{=}CH{-}CH_2ZnBr$	74	95	5
$C_4H_9{-}CH{=}CH{-}CH_2MgBr$	55	61	39
$C_4H_9{-}CH{=}CH{-}CH_2Li$	52	30	70

(A) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(C_4H_9){-}CH{=}CH_2$;

(B) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C_4H_9$.

Compte tenu de la structure principalement primaire de ces organométalliques, on remarque que la participation de la transposition allylique diminue quand on passe du zinc au magnésium puis au lithium. Un phéno-

mène analogue a été constaté lors de l'étude de l'action de ces mêmes organométalliques sur les gem-aminoéthers et les gem-aminothioéthers (7).

b. Aldimines. — L'addition d'un organomagnésien saturé sur la double liaison d'une imine dérivant d'un aldéhyde ou d'une cétone énolisable se fait avec de mauvais rendements (8) : la réaction d'addition est en effet concurrencée par la réaction d'énolisation de l'imine (9). Par contre, en utilisant non plus un organomagnésien mais l'organolithien correspondant, le rendement en produit d'addition est amélioré [(10), (11)].

En série α-éthylénique, seule l'action du bromure d'allyl-zinc et de l'allyl-lithium sur quelques imines énolisables a été réalisée (10) : le rendement en amine secondaire est faible dans le cas du zinc et bon dans le cas du lithium. Nous avons envisagé l'action d'organométalliques $C_2H_5—CH{=}CH—CH_2—M$ sur trois aldimines $R—CH{=}N—R'$:

R—CH—N—R' +	R = iso-C_3H_7. R' = *n*-C_3H_7. Rdt (%).	A (%).	B (%).	R = CH_3. R' = *n*-C_3H_7. Rdt (%).	A (%).	B (%).	R = iso-C_3H_7. R' = CH_3. Rdt (%).	A (%).	B (%).
$C_2H_5—CH{=}CH—CH_2ZnBr$	43	99	1	57	99	1	63	99	1
$C_2H_5—CH{=}CH—CH_2MgBr$	69	99	1	56	90	10	74	97	3
$C_2H_5—CH{=}CH—CH_2Li$	31	99	1	29	99	1	55	99	1

(A) $R—CH(CH_2—CH{=}CH—C_2H_5)—NH—R'$ (B) $R—CH(C_2H_5—CH—CH{=}CH_2)—NH—R'$

Il est remarquable de noter qu'avec les trois aldimines étudiées, il y a formation prépondérante d'une amine sans transposition allylique au niveau de l'organométallique. Rappelons que dans le cas d'un dérivé carbonylé, le retournement de structure est la règle, sauf lorsque l'atome de carbone du groupement carbonyle est relativement encombré. En fait, cette réaction sans transposition semble être caractéristique des aldimines aliphatiques : il a en effet été montré par ailleurs (12) qu'une aldimine $R—CH{=}N—R'$ conduisait à un mélange des deux amines de type A et B lorsque l'un ou l'autre des groupements R ou R' était aromatique.

c. Nitriles. — Il a déjà été montré que le bromure de crotyl-zinc réagit sur les nitriles aliphatiques en donnant lieu à une transposition allylique totale (13). Considérant les dérivés métalliques du bromo-1 pentène-2, nous les avons opposés à l'acétonitrile, au propionitrile et au benzonitrile :

R—CN +	R = CH_3. Rdt (%).	A (%).	B (%).	C.	R = C_3H_7. Rdt (%).	A (%).	B (%).	C.	R = C_6H_5. Rdt (%).	A (%).	B (%).	C.
$C_2H_5—CH{=}CH—CH_2ZnBr$	56	89	11	–	57	76	24	–	46	80	20	–
$C_2H_5—CH{=}CH—CH_2MgBr$	19	40	60	–	12	7	93	–	35	7	93	–
$C_2H_5—CH{=}CH—CH_2Li$	20	0	100	–	7	0	100	–	36	7	93	–

(A) $R—CO—CH(C_2H_5)—CH{=}CH_2$; (B) $R—CO—C(C_2H_5){=}CH—CH_3$;

(C) $C_2H_5—CH{=}CH—CH_2—CO—R$ ou $C_2H_5—CH_2—CH{=}CH—CO—R$.

On remarquera que dans tous les cas, l'organométallique réagit en donnant lieu à une transposition allylique totale ([14]). En effet, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un produit (C) correspondant à une réaction sans transposition. Comme on pouvait le prévoir, la cétone β-éthylénique formée est partiellement isomérisée en cétone α-éthylénique et l'on constate que la proportion de cétone conjuguée augmente quand on passe du zincique au magnésien puis au lithien. Dans ces expériences, il ne se forme pas d'amine primaire correspondant à l'addition d'une deuxième molécule d'organométallique sur l'imino-magnésien intermédiaire, même en opérant avec deux moles d'organométallique pour une mole de nitrile. Notons cependant qu'une telle réaction est possible dans le cas d'un organométallique α-éthylénique non substitué : c'est ainsi que le bromure d'allyl-magnésium réagit sur l'éthoxy-acétonitrile pour conduire à l'amine $EtO-CH_2-C(CH_2-CH=CH_2)_2-NH_2$ ([15]). De même, en condensant une mole de propionitrile avec deux moles de bromure d'allyl-magnésium, nous avons obtenu l'amine primaire $C_3H_7-C(CH_2-CH=CH_2)_2-NH_2$ avec un rendement de 39 %.

D'autres réactions de substitution électrophile sont en cours d'étude et l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi qu'un essai d'interprétation théorique feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 13 mai 1968.

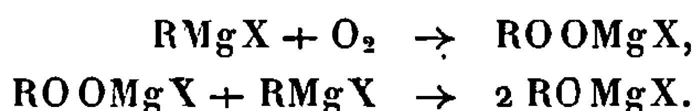
(1) P. Miginiac et C. Bouchoule, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).
(2) W. G. Young et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2441.
(3) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(4) C. Prévost, P. Miginiac et L. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2485.
(5) W. G. Young, J. D. Roberts et H. Wax, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 841.
(6) H. Levy et A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1684.
(7) L. Miginiac et B. Mauze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).
(8) R. Tiollais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 959.
(9) G. Stork et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.
(10) J. Huet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 952.
(11) A. Marxer et M. Horvath, *Helv. Chim. Acta.*, 47, 1964, p. 1101.
(12) L. Miginiac et B. Mauze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (à paraître).
(13) M. Andrac, *Ann. Chim.*, [13], 9, 1964, p. 287.
(14) Lors d'une Communication personnelle, MM. H. Felkin et G. Roussi nous ont récemment signalé avoir constaté le même phénomène dans l'action du bromure de crotyl-magnésium sur l'acétonitrile et le benzonitrile.
(15) B. B. Allen et H. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1790.

(Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Faculté des Sciences,
route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'oxydation par l'air de quelques organométalliques α-éthyléniques solvatés.* Note de MM. **Stanislas Czernecki, Constantin Georgoulis, Bernard Gross** et **Charles Prévost**, transmise par M. Henri Normant.

Oxydation des organomagnésien, -zincique, -aluminique et -cadmien dérivant du bromure de crotyle. Identification et détermination de la composition des produits formés. Brève discussion du mécanisme réactionnel.

Il est communément admis que l'oxydation des composés organométalliques conduit dans une première étape à des peroxydes [(1), (2), (3)]. En ce qui concerne les réactifs de Grignard l'oxydation est représentée par le schéma suivant (4) :



$$RMgX + O_2 \rightarrow ROOMgX,$$
$$ROOMgX + RMgX \rightarrow 2\,ROMgX.$$

L'halogénure de peroxyalkylmagnésium a non seulement été isolé mais une modification simple des conditions opératoires permet d'atteindre des rendements en hydroperoxydes supérieurs à 80 %. Il a été également vérifié que l'action du composé peroxydique, préparé par ailleurs, sur le réactif de Grignard, conduit à l'alcoolate magnésien (2). Ainsi, la deuxième étape du schéma réactionnel ci-dessus est expérimentalement confirmée. Ces résultats ont été obtenus pour R = alkyle, cycloalkyle et benzyle. Les réactifs de Grignard acétyléniques ou aromatiques ont aussi été étudiés. Par contre, très peu de choses ont été faites dans le domaine des organométalliques α-éthyléniques (5). Nous nous sommes donc intéressés à l'oxydation par l'air des organomagnésien, -zincique, -aluminique et -cadmien dérivant du bromure de crotyle dans divers solvants.

Ces composés ont été préparés, dosés, débarrassés, le cas échéant, par chauffage sous pression réduite de tous les produits volatils accompagnant leur formation et finalement redissous dans le solvant approprié. L'oxydation par l'air sec était effectuée sur ces solutions jusqu'à la transformation totale de l'organométallique (test de Gilman négatif) et les produits réactionnels ont été, après hydrolyse, identifiés et leurs proportions déterminées par chromatographie en phase vapeur.

Nous avons précédemment établi par spectrographie d'absorption infrarouge que tous les organométalliques utilisés correspondaient à la structure allylique primaire.

Nous avons montré au cours de ce travail que la réaction d'oxydation conduit, d'une part à des mélanges de butène-2 ols-1 *cis* et *trans* (R'_TOH et R'_COH) et de butène-1 ol-3 ($R''OH$), et d'autre part, à des mélanges d'hydrocarbures diéniques C_8H_{14} résultant de la combinaison deux à deux des

quatre formes possibles du motif crotyle (secondaire gauche et droit R″—, primaire *trans* R'_T— et primaire *cis* R'_C—). Nous n'avons pas relevé la présence d'autres produits sauf à l'état de traces.

Dans le tableau suivant, nous avons consigné l'essentiel de nos résultats.

Organométallique ([a]). Solvant...	RMgBr. (Et₂O).	R_2Mg. (Et₂O).	R_2Mg + $CoCl_2$. (Et₂O).	$RAl_{2/3}Br$. (Et₂O).	RZnBr. (Et₂O).	RZnBr. (THF).	RCdBr. (THF/HMPT) ([b]).
Rendement ([c])							
en alcools...	85	78	65	74	92	97	99
en diènes...	15	22	35	26	8	3	1
Composition centésimale des alcools.							
R″OH	43,5	48,5	48,5	53,5	38	39,5	48,5
R'_TOH	26,5	22	22	31,5	35	31,5	30
R'_COH	30	29,5	29,5	15	27	29	21,5
Composition centésimale des diènes.							
R″R″.......	25	18,5	17,5	18,5	17,5	([d])	([d])
R″R'_T	18	19,5	30	39,5	40,5	–	–
R″R'_C	22,5	26	21	14	14	–	–
$R'_T R'_T$	5,5	4,5	8	11	8	–	–
$R'_T R'_C$	15,5	16	13	12,5	12	–	–
$R'_C R'_C$	13,5	15,5	10,5	4,5	8	–	–

([a]) La formule RMe Br représente l'organométallique mixte sans préjuger de sa structure.

([b]) Mélange de volumes égaux.

([c]) Le rendement est défini comme le nombre de moles pour cent d'organométallique transformées en alcools ou diènes.

([d]) Proportions non significatives car elles portent sur des quantités de diènes trop faibles.

Le tableau ci-dessus appelle quelques remarques :

1° La présence dans les produits réactionnels de mélanges d'hydrocarbures diéniques implique la formation de radicaux à une certaine étape de la réaction d'oxydation. Il est à noter que la composition des diènes résultant de l'organomagnésien s'apparente à celle des hydrocarbures obtenus par électrolyse de ce même organométallique ou par photolyse du dicrotylmercure ([7]).

2° L'oxydation d'un organomagnésien en présence d'une substance telle que $CoCl_2$ (5 % en moles), favorisant la formation de radicaux, si elle fait régresser le rendement en produits hydroxylés au profit de celui en hydrocarbures diéniques, ne modifie pas la composition du mélange d'alcools obtenus.

Ce résultat, bien que ne constituant pas une preuve est une indication que l'action du peroxyde intermédiaire sur l'organomagnésien pour donner l'alcoolate suit une voie essentiellement non radicalaire.

3° Les compositions des mélanges de diènes sont dans tous les cas étudiés voisines, mais non identiques. Les écarts observés dépassent nettement l'erreur probable du dosage. Il semble donc que la formation de ces hydrocarbures résulte de la soudure de radicaux non entièrement libres ou alors que les proportions de ceux-ci varient avec l'organométallique mis en œuvre.

4° La composition des mélanges d'alcools varie en fonction du métal, mais ces variations semblent beaucoup plus faibles que dans le cas de l'action de ces mêmes organométalliques sur les dérivés carbonylés (6). Cette dernière réaction a été évoquée comme modèle pour la deuxième partie du schéma réactionnel admis pour l'oxydation [(8), (9)]. Toutefois, les données expérimentales relatives à la structure primaire ou secondaire de l'intermédiaire peroxydique manquent.

Des recherches en cours tendent à préciser ce point et à explorer l'influence des solvants et de la nature du métal sur le mécanisme de cette réaction.

(1) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of non metallic substances*, Prentice Hall, New York, 1954, p. 1264-1274.

(2) C. Walling et S. A. Buckler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6032.

(3) G. Sosnovsky et J. H. Brown, *Chem. Rev.*, 66, n° 5, 1966, p. 529.

(4) C. W. Porter et C. Steele, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 2650.

(5) J. D. Roberts, *Thèse*, Université de Californie, Los Angeles, 1944.

(6) B. Gross, *Thèse*, Paris, 1967, Archives originales du C. N. R. S., n° 1285.

(7) S. Czernecki, C. Georgoulis, B. Gross et Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).

(8) T. W. Campbell, W. Burney et T. L. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2735.

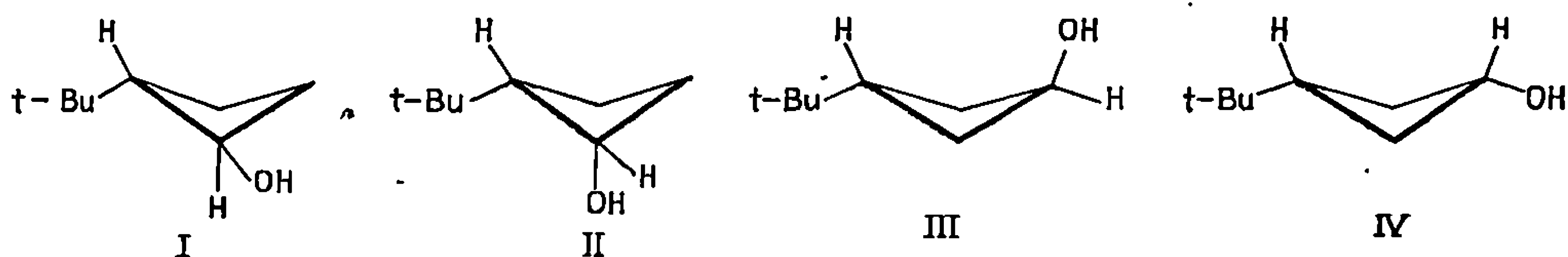
(9) L. Simet, *Thèse*, New York University, 1957.

(*Laboratoire de Chimie organique, E. R. A.-C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude conformationnelle en série cyclobutanique. t-butyl-2 et 3 cyclobutanols.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Joseph Boussinesq**, **Jean-Pierre Girard** et **Jean-Claude Rossi**, transmise par M. Max Mousseron.

Les quatre *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanols *cis* et *trans* sont isolés à l'état pur. La structure de ces alcools est établie en se basant d'une part sur leur équilibration au moyen du nickel Raney, d'autre part sur la spectrométrie de R. M. N. Les faits observés sont en accord avec l'hypothèse d'une conformation plissée de l'anneau cyclobutanique.

Les *t*-butyl-2 cyclobutanols (I et II) et les *t*-butyl-3 cyclobutanols (III et IV) ont été obtenus soit à partir des acides *t*-butyl-cyclobutane-carboxyliques selon une méthode que nous avions indiquée ([1]), soit par réduction au moyen de l'aluminohydrure de lithium des *t*-butyl-cyclobutanones-2 et 3.



1. *t*-BUTYL-2 CYCLOBUTANOLS. — Les alcools *trans* (I) (D. N. B., F 81°) et *cis* (II) prennent naissance dans le rapport 70/30 (détermination par C. P. P. V.) au cours de la réduction de la *t*-butyl-2 cyclobutanone par l'aluminohydrure de lithium.

Chacun de ces alcools, isolé par C. P. P. V. préparative, a été soumis à l'équilibration à l'aide du nickel Raney; dans les deux cas, le pourcentage à l'équilibre est le même, le rapport *trans/cis* étant 82/18.

La différence d'énergie libre à 82° entre les deux isomères serait alors de $1,06 \pm 0,02$ kcal/mole.

2. *t*-BUTYL-3 CYCLOBUTANOLS. — La réduction de la *t*-butyl-3 cyclobutanone par l'aluminohydrure de lithium conduit à un mélange de *t*-butyl-3 cyclobutanols *trans* (III) (D. N. B., F 112°) et *cis* (IV) (D. N. B., F 67°) dans les proportions relatives (déterminées par C. P. P. V.) de 84/16.

L'hydrogénation de la *t*-butyl-3 cyclobutanone, en milieu acétique, en présence de PtO_2, fournit 60 % d'alcool *trans* et 40 % d'isomère *cis*. De même, en présence de nickel Raney, elle donne surtout naissance à l'alcool *trans* (70 %). Ces résultats sont analogues avec ceux obtenus en série *t*-butyl-cyclohexanique ([2]).

L'un et l'autre de ces alcools, isolés du mélange par C. P. P. V. préparative, s'épimérisent sous l'action du nickel Raney. Dans les deux cas, l'équilibre est déplacé vers le *t*-butyl-3 cyclobutanol *cis* (IV) ($>$ 90 %).

Ces résultats sont en parfait accord avec les configurations proposées.

3. Étude par spectrométrie de R. M. N. — Les *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanols *cis* et *trans* peuvent être considérés comme conformationnellement purs, le groupe *t*-butyle devant occuper quasi exclusivement une position équatoriale. Nous pouvons alors espérer, par étude R. M. N., déduire la conformation du cyclobutane pour les dérivés étudiés.

Les spectres R. M. N. des *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanols, effectués à 60 Mc dans $CDCl_3$ (référence interne T. M. S.), sont indiqués dans le tableau ci-dessous

Alcools.	H en α de OH [δ (10^{-6})].	Protons du cycle [δ (10^{-6}).	*t*-butyl [δ (10^{-6}).
2-*trans* (I).....	3,88	Massif centré à 1,93 (2 H) et 1,33 (3 H)	0,87
3-*cis* (IV).....	3,63	» » à 1,73 (2 H) et 1,21 (3 H)	0,85
2-*cis* (II)......	4,47	» compris entre 2,4 et 1,1 (5 H)	0,96
3-*trans* (III)...	3,97	» centré à 2,11 (2 H) et 1,57 (3 H)	0,80

a. Les signaux des protons en α des hydroxyles pour les *t*-butyl-2 cyclobutanol *trans* (I) et *t*-butyl-3 cyclobutanol *cis* (IV) se situent à des champs plus forts par rapport à ceux des *t*-butyl-2 cyclobutanol *cis* (II) et *t*-butyl-3 cyclobutanol *trans* (III). Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour les *t*-butyl-2, 3 et 4 cyclohexanols ([3]), où il a été montré que les protons axiaux résonnent à des champs plus forts que les protons équatoriaux.

Les différences de glissement chimique $\delta_{(II)} - \delta_{(I)} = 0{,}59.10^{-6}$ et $\delta_{(III)} - \delta_{(IV)} = 0{,}34.10^{-6}$ sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les dérivés cyclohexaniques; elles sont supérieures à celles données pour les isopropyl-3 cyclobutanols ([4]).

Ces résultats sont en accord avec les conformations proposées dans la figure.

b. Dans les composés homologues disubstitués cyclohexaniques, les effets de blindage des substituants sur les protons équatoriaux ou axiaux du cycle sont différents. Un groupement alcoyle équatorial forme écran pour blinder les protons axiaux adjacents plus fortement que les protons équatoriaux. Un substituant axial blinde les protons équatoriaux adjacents et déblinde les protons axiaux.

Ainsi, pour les *t*-butyl-2 et 3 cyclobutanols *trans* (I) et *cis* (IV), on observe la séparation des protons pseudo-équatoriaux et des protons pseudo-axiaux qui disparaît pour le *t*-butyl-2 cyclobutanol *cis* (II). Ces résultats s'interprètent aisément sur la base des données ci-dessus et des conformations proposées dans la figure.

Ce même effet se manifeste également pour l'isomère *trans* (III) contrairement aux observations rapportées par Lillien ([4]) pour l'isopropyl-3 cyclobutanol *trans* qui présenterait un seul massif centré à $2,1.10^{-6}$ pour les protons du cycle. Cet effet s'expliquerait en admettant une ouverture de l'angle dièdre pour le *t*-butyl-3 cyclobutanol *trans* (III) conduisant à un applatissement du cycle.

L'étude conformationnelle de ces composés est actuellement poursuivie par des méthodes cinétiques.

(*) Séance du 8 avril 1968.

([1]) R. GRANGER, J. BOUSSINESQ, J. P. GIRARD et J. C. ROSSI, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 927.

([2]) (*a*) S. WINSTEIN et N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, p. 5562; (*b*) E. L. ELIEL et R. S. RO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, p. 5992; (*c*) E. L. ELIEL et S. H. SCHROETER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, p. 5031.

([3]) E. L. ELIEL et F. J. BIROS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, p. 3334.

([4]) F. LILLIEN et R. A. DOUGHTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, p. 155.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie, 2, avenue Charles-Flahault, Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination à 25° des pK des acides acétique et benzoïque et de quelques amines dans des mélanges d'eau et de* N-*méthylacétamide*. Note (*) de M. **René Reynaud**, transmise par M. Georges Champetier.

Contrairement à ce qui est généralement observé avec les solvants aqueux-organiques, on observe une diminution du pK_a des amines quand la constante diélectrique D augmente. Les pK des acides acétique et benzoïque présentent un minimum pour une concentration de N-méthylacétamide voisine de 10 %, puis croissent quand 1/D diminue, ce qui est contraire aux prévisions des théories électrostatiques de l'effet de solvant.

Les théories électrostatiques de l'influence d'un solvant sur la dissociation ionique des acides neutres ou cationiques font généralement intervenir le terme $u = 1/D - 1/D_w$, D et D_w désignant les constantes diélectriques du solvant et de l'eau; ainsi, avec des solvants de constante diélectrique supérieure à celle de l'eau, u devenant négatif, les termes $\log\gamma_{\text{ion}}^{0\,\text{él.}}$ généralement positifs changent de signe et l'on devrait, selon l'équation déduite [1] de l'expression de l'énergie électrostatique de Born [2], observer pour les acides neutres un changement de signe de $\Delta pK = pK^s - pK^w$; d'où l'intérêt que présente l'étude des dissociations ioniques dans les solvants possédant des constantes diélectriques plus élevées que celle de l'eau.

Nous avons choisi comme famille de solvants les mélanges d'eau et de N-méthylacétamide (NMA) : d'une part, parmi les composés solubles dans l'eau, les amides aliphatiques monosubstitués constituent une classe de composés présentant des D spécialement élevées ($D > D_w$) en raison de leur association en chaînes par liaison hydrogène [[3], [4]] et de leur structure *trans* [3] qui a été prouvée par diverses études de spectroscopie infrarouge et Raman [5]; d'autre part, malgré les fortes déviations négatives des mélanges d'eau et d'amide monosubstitué par rapport à l'idéalité diélectrique [6], nous avons observé une augmentation de D quand on ajoute à l'eau du NMA [$D_{\text{NMA}}^{30°,5} = 175{,}7$ [3]].

Le NMA est très difficile à purifier [7] et selon Bonner, Jordan et Bunzl [7], il commencerait à se décomposer à une température légèrement inférieure au point de fusion. Nous avons utilisé comme matière première le NMA « Fluka » que nous avons purifié d'abord par fractionnements sous pression réduite ($\acute{E}_8$ 88°) : après trois fractionnements le degré de pureté ne s'améliore plus; des mesures de conductibilité et de pH, effectuées sur les solutions

aqueuses du NMA obtenu, montrent qu'il n'est pas assez pur pour des mesures potentiométriques. Après divers essais infructueux pour atteindre un produit plus pur, nous avons obtenu de bons résultats en faisant subir au NMA (purifié par fractionnement) des cycles de cristallisations sans solvant effectuées très lentement (12 à 18 h), le flacon étant placé à l'intérieur d'un vase de Dewar fermé par de l'amiante.

DÉTERMINATION DES pK (ÉCHELLE MOLAIRE). — On a étudié la dissociation ionique à 25° des acides acétique et benzoïque, de la pyridine et de quelques amines aromatiques (aniline, N-méthylaniline, N, N-diméthylaniline) dans six mélanges *eau + NMA*, la concentration du NMA variant entre 5 et 80 g pour 100 cm^3 de solution. Les pK ont été évalués à partir des pH des solutions des composés étudiés, partiellement ionisés (1/3, 1/2 et 2/3) par de l'acide chlorhydrique (pour les acides on a ajouté HCl aux solutions de leur sel de sodium) :

$$pK = pH - \log_{10} \frac{|B|}{|BH^+|} + \log_{10} \gamma_{BH^+},$$

$$pK = pH - \log_{10} \frac{|A^-|}{|AH|} - \log_{10} \gamma_{A^-}$$

puisqu'on peut admettre que $\gamma = 1$ pour AH et B (molécules neutres en solutions diluées). Les corrections d'hydrolyse ont été effectuées ([8]); les coefficients d'activité des ions ont été évalués par la formule de Debye et Hückel $[-\log_{10}\gamma = B\sqrt{\mu}/(1 + ag\sqrt{\mu})]$ avec $B = 0{,}5056\ (78{,}54/D)^{3/2}$, $g = 0{,}3286\ (78{,}54/D)^{1/2}$ et $a = 5$ Å.

Les D ont été déterminées avec l'appareil du type DKO 3 de « W. T. W ». (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten) (fréquence : 1,8 MHz), équipé d'une cellule spéciale qui permet d'atteindre les D supérieures à 80; l'étalonnage a été effectué avec de l'eau distillée ($D_w^{25°} = 78{,}54$) et du nitrobenzène purifié ($D^{25°} = 34{,}83$).

Les mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre « Radiometer 4 » et de la pile sans jonction liquide/liquide :

El. en verre | solution dans le solvant mixte | AgCl-Ag.

On a évalué les potentiels normaux $E_0'^*$ pour les divers mélanges eau-NMA en étudiant pour chaque concentration de NMA les solutions chlorhydriques :

$$E = E_0'^* - 2{,}303 \frac{RT}{F} \log_{10}(a_{H^+} . a_{Cl^-}),$$

d'où

$$E_0'^* = E + 0{,}05915 [\log_{10}(c_{H^+} . c_{Cl^-}) + \log_{10}(\gamma_{H^+} . \gamma_{Cl^-})],$$

avec $E_0'^* = E_0^* + E_v$, E_v désignant un terme constant dû à la substitution de l'électrode en verre à l'électrode d'hydrogène.

Les pH ont été alors calculés à partir des mesures potentiométriques par

$$\mathrm{pH} = \frac{E - E_0'^{*}}{0{,}05915} + \log_{10} c_{Cl^-} + \log_{10} \gamma_{Cl^-}.$$

On a rassemblé dans le tableau suivant, pour chaque concentration de NMA étudiée, les valeurs de D. B, g et les résultats des mesures de pK à 25°.

N-méthylacétamide (g/100 cm³)......	0.	5.	10.	20.	40.	60.	80.
$D_{25°}$............	78,54	80,26	81,47	83,75	87,35	93,74	112,83
B..............	0,5056	0,4894	0,4786	0,4592	0,4311	0,3878	0,2936
g..............	0,3286	0,3250	0,3226	0,3182	0,3116	0,3008	0,2742
Aniline..........	4,60	4,44	4,35	4,16	3,75	3,31	2,89
N-méthylaniline...	4,85	4,66	4,52	4,32	3,82	3,16	2,36
N, N-diméthyl-aniline........	5,15	4,97	4,82	4,58	3,95	3,14	1,94
Pyridine........	5,20	4,97	4,82	4,57	3,96	3,26	2,48
Acide acétique...	4,76	4,71	4,70	4,76	4,88	5,20	5,88
» benzoïque..	4,20	4,16	4,15	4,23	4,48	4,75	5,34

Analyse des résultats. — L'effet du solvant sur le pK_a de la pyridine est jusqu'à 40 % de NMA sensiblement le même que sur la diméthylaniline et tend ensuite à se rapprocher de l'effet observé avec la méthylaniline. Les résultats des pK_a des amines aromatiques montrent que l'effet de solvant est plus élevé pour une amine secondaire que pour une amine primaire et encore plus élevé pour une amine tertiaire, comme on l'a déjà observé avec d'autres familles de solvants mixtes ([8]). Cependant avec les mélanges *eau-NMA* on observe une diminution du pK_a des amines quand D croît, contrairement à ce qui a toujours été constaté avec les autres solvants mixtes.

D'autre part, les pK des acides acétique et benzoïque passent d'abord par un minimum vers 10 % de NMA environ, puis croissent (on a pour 20 % de NMA $pK \neq pK^{w}$) tandis que 1/D décroît, ce qui est contraire aux prévisions des théories électrostatiques de l'effet de solvant.

Cependant, lorsque nous avons pu rendre compte [([9]), ([10])] des valeurs expérimentales moyennes de $d(pK)/d(1/D)$ pour quelques acides et quelques bases dans divers solvants mixtes usuels [en utilisant pour les ions, l'expression de $\log_{10}\gamma^0$ donnée par la théorie électrostatique de K. Hiromi ([11]) qui tient compte de la distribution des charges à l'intérieur des particules], nous admettions implicitement dans ce traitement une compensation entre $\log_{10}\gamma_{A^-}^{0\,\text{non él.}} + \log_{10}\gamma_{H^+}^{0\,\text{non él.}}$ et $(-\log_{10}\gamma_{AH}^{0})$ dans le cas des acides neutres et entre $\log_{10}\gamma_{H^+}^{0\,\text{non él.}} + \log_{10}\gamma_{B}^{0}$ et $(-\log_{10}\gamma_{BH^+}^{0\,\text{non él.}})$ dans

celui des acides cationiques : les résultats obtenus avec les solvants *eau-NMA* montrent donc que ces compensations ne sont qu'approchées et que les termes d'origine non électrostatique peuvent l'emporter sur les termes électrostatiques.

En conséquence, l'analyse des résultats expérimentaux concernant les pK dans les mélanges d'eau et de N-méthylacétamide montre que la constante diélectrique n'est pas la variable fondamentale dans l'influence des solvants mixtes sur la dissociation des acides neutres ou cationiques.

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) R. G. BATES, *Determination of pH, Theory and Practice*, 2e éd., Wiley, New York, 1964, p. 195.
(2) M. BORN, *Z. Phys.*, 1, 1920, p. 45-48.
(3) G. R. LEADER et J. F. GORMLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5731.
(4) S. MIZUSHIMA, *Structure of molecules and internal rotation*, Academic Press Inc., New York, 1954, p. 120.
(5) S. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, S. NAGAKURA, K. KURATANI, M. TSUBO, H. BABA et O. FUJIOKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3490.
(6) R. REYNAUD, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 489.
(7) O. D. BONNER, C. F. JORDAN et K. W. BUNZL, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2450.
(8) R. REYNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4597-4604.
(9) R. REYNAUD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1796.
(10) R. REYNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 (sous presse).
(11) K. HIROMI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1960, p. 1251-1269.

(Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S.,
2 à 8, *rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de l'Analyse enthalpique différentielle à la mesure de la chaleur massique du nitrate de cobalt hexahydraté de* 100 *à* 320°K. Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. René Lucas.

Les chaleurs massiques des différentes formes du nitrate de cobalt hexahydraté ont pu être déterminées de 100 à 320°K avec un calorimètre à puissance compensée (analyse enthalpique différentielle) qui n'était pas initialement conçu pour ces mesures. La dispersion autour de la valeur moyenne est estimée à ± 3 % pour la forme γ et à ± 4 % pour les formes β et α.

L'étude qualitative des différentes formes du nitrate de cobalt hexahydraté, entre 100 et 320°K, a été faite au cours d'un travail antérieur [1]. Cependant, aucune mesure quantitative de la chaleur massique de ce sel ne paraît avoir été réellement effectuée. Les valeurs numériques citées dans certains recueils de constantes [[2], [3]] sont vraisemblablement issues d'une publication [4] concernant un produit dit hexahydraté mais qui, en fait, ne présente aucune des transformations caractéristiques de l'hexahydrate.

La mise en service, au laboratoire, d'un appareil d'analyse enthalpique différentielle dont le domaine de fonctionnement s'étend de 80 à 600°K, nous a permis d'entreprendre cette étude quantitative.

Il s'agit de l'un des premiers exemplaires d'un prototype mis au point au centre d'Études nucléaires de Grenoble et spécialement conçu, à l'origine, pour la mesure, par températures croissantes, d'effets thermiques sur des échantillons solides. La mesure des chaleurs massiques que nous avons tentée sur des produits pulvérulents exige donc certaines précautions, l'appareil n'étant pas adapté initialement à cet objet.

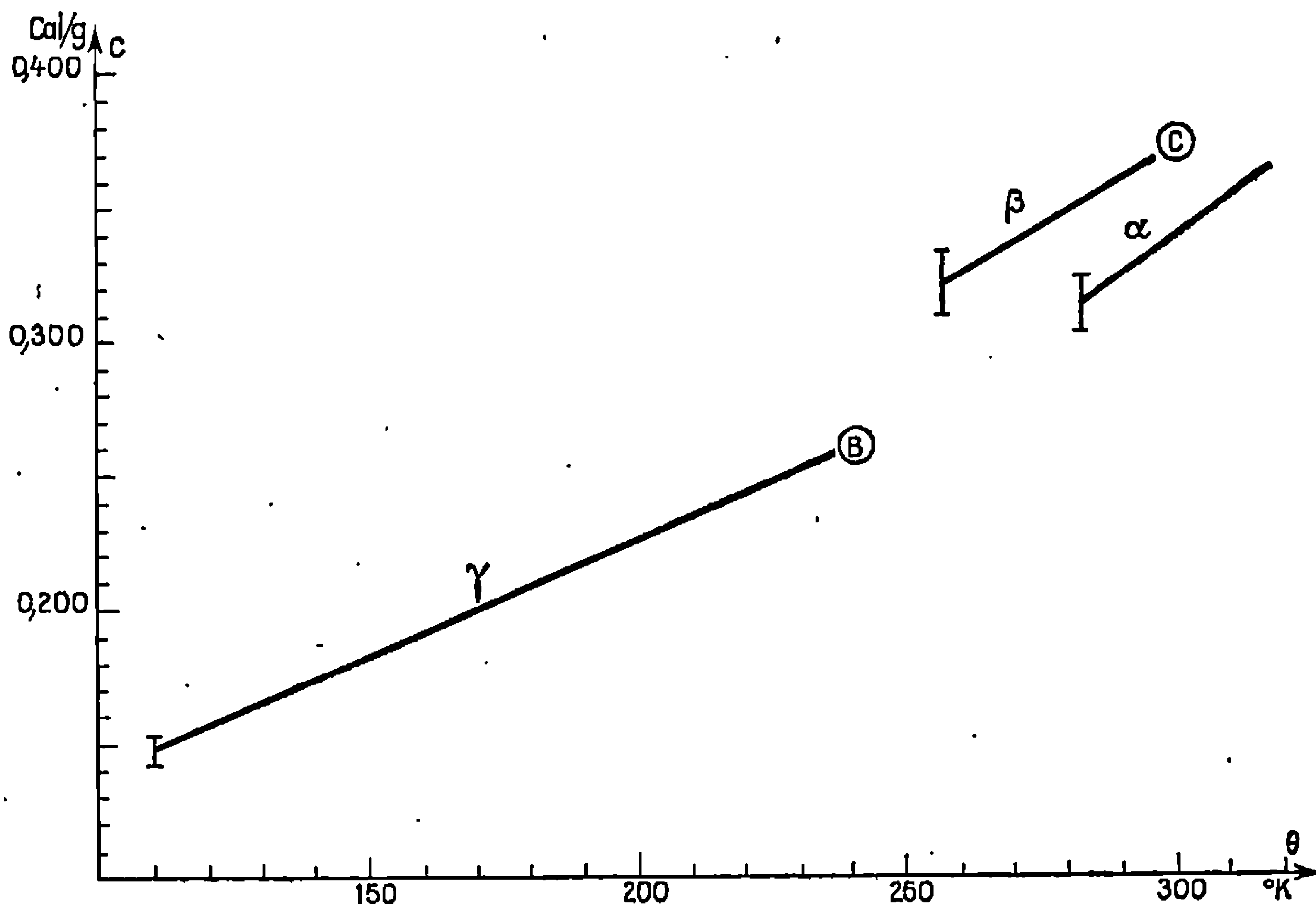
Son principe de fonctionnement a été décrit de façon détaillée par les réalisateurs [5].

La « tête de mesure » comporte deux éléments identiques destinés à supporter, l'un l'échantillon à étudier, l'autre un corps de référence. Les produits pulvérulents sont placés dans des containers rigides fixés sur la tête.

Les différents asservissements imposent une identité constante entre la température de la référence et celle de l'échantillon ainsi qu'une élévation linéaire de cette température en fonction du temps. Le signal enregistré correspond à la différence des puissances fournies à la référence et à l'échantillon au cours de l'élévation de la température. Pour chaque

appareil un étalonnage absolu, indiqué par le constructeur, établit une correspondance entre les signaux et les quantités de chaleur.

L'étalonnage de l'appareil étant acquis, deux séries d'expériences sont nécessaires pour atteindre la chaleur massique d'un échantillon : au corps de référence sont successivement comparés le container empli par l'échantillon et le même container vide. C'est de la différence des signaux obtenus cours de ces deux séries d'expériences que l'on déduit le signal caractéristique de l'échantillon seul. Cette comparaison est effectuée tous les 10°



et nous avons appelé L la longueur ainsi mesurée. La précision est limitée par le bruit de fond général du dispositif.

Pour établir la dispersion des résultats ainsi obtenus, ces longueurs L, relatives aux diverses expériences, sont rapportées à une même masse. Au cours de l'étude des différentes formes du nitrate de cobalt et de celle du chlorure de potassium par exemple, la dispersion observée pour L a été, dans l'ensemble, inférieure à $\pm$ 1,6 % : ainsi pour la forme γ du nitrate de cobalt où la moyenne porte sur 12 expériences, la dispersion est inférieure à 1 %; par contre, elle est un peu plus importante pour la forme β; pour le chlorure de potassium elle est de 1,3 à 1,6 % suivant la température, pour une série de six expériences.

En appliquant l'étalonnage absolu de l'appareil à ces résultats, nous avons obtenu pour le chlorure de potassium, corps dont la chaleur massique est connue, des valeurs supérieures de 5 à 8 % aux données habi-

tuelles [([6]), ([7])], suivant la température, entre 100 et 350°K. Un écart sensiblement du même ordre avec les valeurs classiques [([8]), ([9])] est également apparu pour les expériences que nous avons effectuées sur l'acide benzoïque et sur le nitrate d'argent.

L'importance de ces écarts, nettement supérieurs à la dispersion expérimentale et leur reproductibilité sur des substances différentes, nous a conduits à abandonner l'étalonnage absolu pour cette application particulière. Nous avons alors choisi la chaleur massique du chlorure de potassium comme élément de référence et établi un étalonnage « relatif » de l'appareil à partir des résultats obtenus pour ce sel. Naturellement, un tel étalonnage n'est valable que dans les conditions expérimentales particulières dans lesquelles il a été établi et ne peut être utilisé que dans ces mêmes conditions.

La chaleur massique de l'acide benzoïque et celle du nitrate d'argent calculées à partir des mêmes expériences que précédemment mais avec ce nouveau coefficient d'étalonnage sont comparables aux données bibliographiques, à la dispersion expérimentale près.

La chaleur massique du nitrate de cobalt a donc été déterminée de cette façon, c'est-à-dire qu'un étalonnage préalable de l'appareil avec du chlorure de potassium a été effectué pour chaque type de conditions expérimentales nécessaire à l'étude du nitrate hexahydraté.

Rappelons, pour ce sel, qu'après un refroidissement « rapide » ([1]) jusqu'à la température de l'azote liquide, nous n'avions toujours observé en analyse thermique différentielle, au réchauffement, que les deux transformations B ($\gamma \rightarrow \beta$) à 240°K et C ($\beta \rightarrow \alpha$) à 293°K.

Au cours des expériences d'analyse enthalpique, après ce même type de refroidissement, mais seulement pour un certain nombre de résultats, nous avons observé un diagramme inhabituel, sur lequel il n'existe, au réchauffement, qu'un seul pic endothermique (appelé K). Ce pic nouveau n'est observé qu'au-dessus de 240°K et ne modifie donc en rien l'exploitation des diagrammes jusqu'à cette température (forme γ).

Nous avons ainsi déterminé, par températures croissantes, la chaleur massique de la forme γ de 100 à 240°K et après la transformation $\gamma \rightarrow \beta$, sur les courbes où elle est observée, celle de la forme β de 250 à 290°K. Celle de la forme α n'a pu être obtenue à partir de ce type de cycle thermique, après la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par suite du voisinage de la fusion et de la possibilité de déshydratation.

Pour la forme α, stable à la température ordinaire, c'est par des expériences effectuées seulement au voisinage de cette température que nous avons déterminé sa chaleur massique de 280 à 320°K alors que pour les expériences précédentes (refroidissement jusqu'à la température de l'azote liquide) l'hexahydrate est encore sous forme β à 280°K, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ne commençant pas avant 293°K.

Les résultats pour les trois formes γ, β, α sont représentés en fonction de la température, sur la figure. La dispersion autour de la valeur moyenne est estimée à $\pm 3\ \%$ pour la forme γ et $\pm 4\ \%$ pour les formes β et α.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) P. Pouillen, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.
(2) *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th ed., 1962-1963, p. 2364.
(3) J. Jaffray, *Techniques de l'Ingénieur, constantes physicochimiques*, 1955, p. K 560.
(4) H. D. Vasileff et H. Grayson Smith, *Canad. J. Res.*, 28 A, 1950, p. 367.
(5) E. Bonjour, J. Pierre, S. Agagliate, P. Bertrand, J. Faivre et R. Lagnier, Rapport C. E. A. n° 3181, 1967.
(6) W. T. Zeigler et C. E. Messer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 363, 1941, p. 2694; Southard et Nelson, *Ibid.*, 55, 1933, p. 4865.
(7) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, II, 2e fasc., 1963, p. 87; Skuratov, *Zhur. Obshch. Khim.*, 21, 1951, p. 2217.
(8) D. C. Ginnings et G. T. Fukukawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 522.
(9) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, III, 1957, p. 588; Smith et Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1213.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Titrages potentiométriques différentiels effectués à l'aide d'un nouveau type d'électrodes bifilaires.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Schwing** et **André Tschudy**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

On décrit une électrode bifilaire constituée de deux fils d'or dont l'état de surface est modifié sélectivement à l'aide d'un traitement thermique simple.

H. H. Willard et F. Fenwick (1) puis R. G. Van Name et F. Fenwick (2) ont étudié un certain nombre de paires d'électrodes bimétalliques en vue de localiser les points d'équivalence dans le cas de titrages rédox ou acido-basiques. Les deux métaux sont choisis de telle manière que l'un d'eux suive rapidement le potentiel rédox de la solution tandis que l'autre prend ce potentiel avec un certain retard. Si ce retard est important par rapport à la durée du titrage, l'électrode retardée joue pratiquement le rôle d'une électrode de référence; si ce retard est faible, la courbe obtenue ressemble

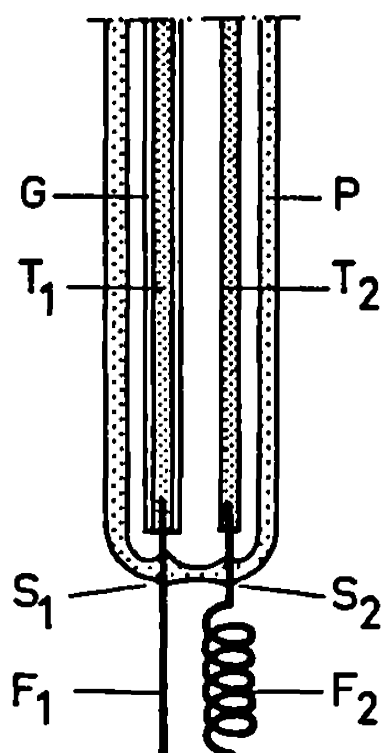


Fig. 1.

à une courbe de titrage dérivée présentant un maximum au voisinage du point équivalent. La modification de l'état de surface de ces électrodes avec leur âge, particulièrement si l'une d'elles est constituée d'un métal peu noble, conduit fréquemment à des résultats peu reproductibles et à une durée de vie souvent limitée à l'exécution d'une dizaine de titrages.

Nous avons essayé d'éliminer ces inconvénients en utilisant deux fils de métal noble (or), montés sur un même support conçu de telle manière que l'on puisse faire subir, en une seule opération, à chacune de ces électrodes un traitement thermique différent. La figure 1 représente cette

électrode bifilaire : un fil d'or rectiligne F_1 (diamètre : 0,5 mm; longueur : 3 cm) est soudé à l'étain dans une tige de laiton T_1 isolée à l'aide d'une gaine G; un deuxième fil d'or F_2, de même diamètre et de 7 cm de longueur, enroulé en hélice, est soudé à l'étain dans la tige de laiton T_2. Les deux fils F_1 et F_2 traversent le tube de polyéthylène en S_1 et S_2 qui constituent des soudures étanches. Avant l'utilisation de cette électrode bifilaire les extrémités des fils F_1 et F_2 sont exposées à la flamme d'une lampe à alcool jusqu'à ramollissement des soudures S_1 et S_2, ce qui se manifeste par un éclaircissement du polyéthylène à ces endroits. Par suite

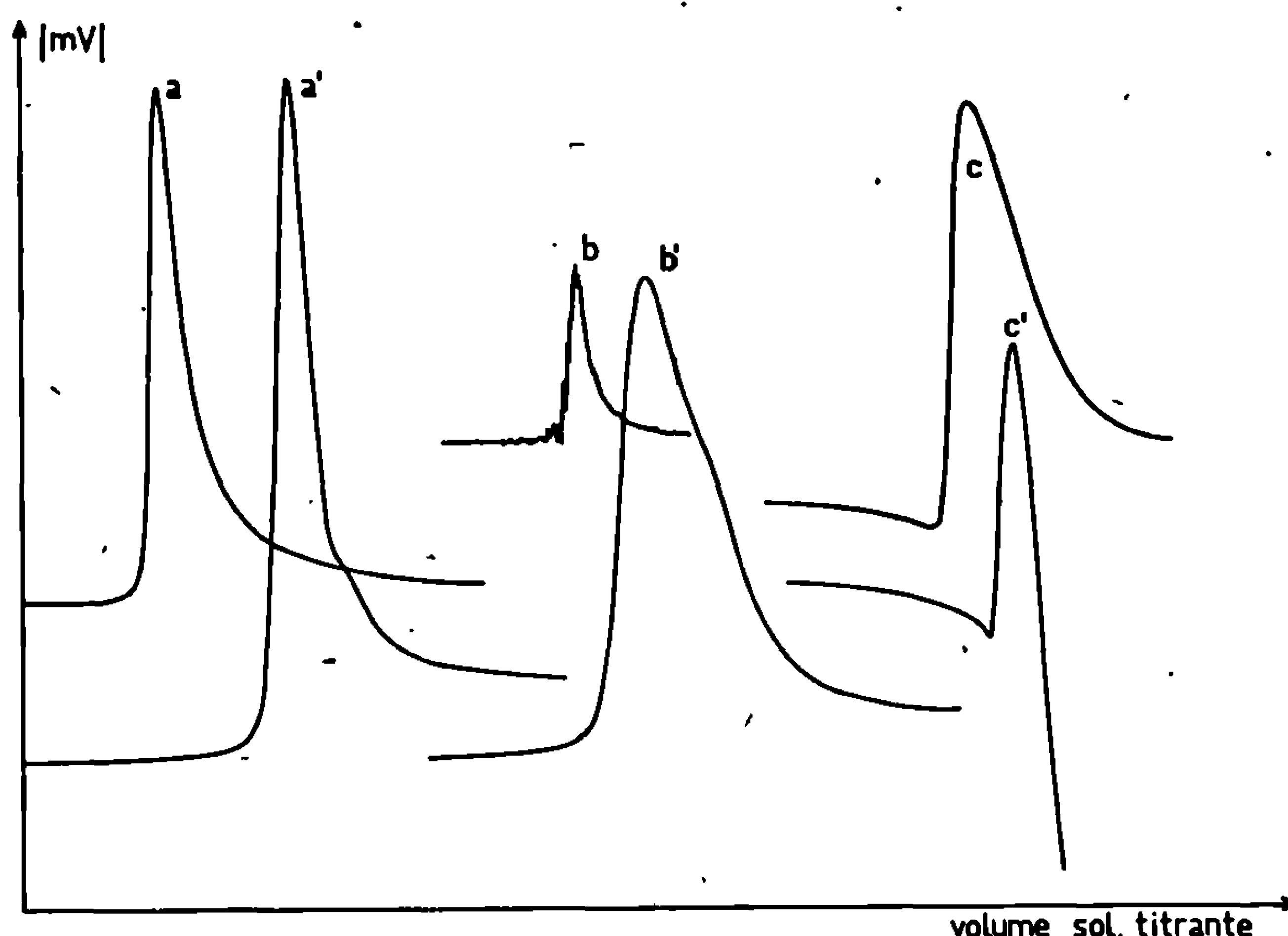


Fig. 2.

de la plus grande longueur du fil F_2 l'évacuation de la chaleur vers la tige T_2 est plus lente que dans le cas du fil F_1 : la brillance des deux fils lors de ce flambage montre que la température du fil F_2 dépasse nettement celle du fil F_1 entraînant de ce fait une différenciation des états de surface des deux fils.

Exposés à une solution dont le potentiel rédox varie en fonction du temps le potentiel du fil F_1 se trouve *toujours légèrement en retard* sur celui du fil F_2 : comme ce retard est très faible étant donné que les deux fils sont constitués du même métal on obtient une courbe représentant assez exactement la dérivée première de la courbe de titrage. Le maximum obtenu est très aigu et coïncide avec le point équivalent (*fig.* 2, courbes *a* et *a'*). Après une cinquantaine de titrages la hauteur de ce maximum est réduite d'environ 50 % mais l'électrode bifilaire peut être facilement régénérée par un nouveau flambage exécuté dans les conditions précisées ci-dessus.

On a étudié, à l'abri de l'air, le titrage de HCl en présence de quinhydrone par NaOH et celui de Fe^{2+} par Ce^{4+}. Les facteurs des solutions décinormales utilisées étaient déterminés à l'aide d'indicateurs colorés et confirmés par titrage potentiométrique ordinaire effectué point par point.

Lors de l'enregistrement des courbes de titrage avec les électrodes bifilaires le réactif est introduit à vitesse constante dans la solution à titrer à l'aide d'une burette à piston couplée à un enregistreur potentiométrique « Tacussel ». Les solutions utilisées sont toutes approximativement décinormales; compte tenu de leurs facteurs respectifs le point équivalent, lors du titrage de HCl par NaOH, devrait se situer à 20,42 cm de papier millimétré. Le tableau I donne, en centimètres, la position du maximum de la courbe de titrage et indique l'excellente reproductibilité et la bonne précision obtenues lorsqu'on utilise l'électrode à deux fils d'or.

TABLEAU I.

20,45	20,45	20,40	20,40	20,40
20,45	20,45	20,40	20,40	20,45

Le tableau II donne, en centimètres, les moyennes relatives à 10 mesures pour le titrage de HCl par NaOH et de Fe^{2+} par Ce^{4+} en fonction de la nature des électrodes utilisées. La position du point équivalent théorique n'est pas la même pour l'ensemble des mesures, les solutions ayant été changées en cours d'étude.

TABLEAU II.

Nature des électrodes.	Nature du titrage.	Valeur théorique.	Moyenne de 10 mesures.	Écart (cm).
Or–Or	HCl par NaOH	20,42	$20,42_5$	+0,005
Pt-Pt rhodié	»	19,95	20,03	+0,08
Pt–W	»	19,95	20,31	+0,36
Or–Or	Fe^{2+} par Ce^{4+}	20,76	20,71	—0,05
Pt-Pt rhodié	»	20,63	20,71	+0,08
Pt–W	»	20,63	20,58	—0,05

A la figure 2 on a reproduit l'allure des courbes enregistrées au voisinage du point équivalent avec les différents types d'électrodes, à savoir :

(*a*) électrode bifilaire d'or : HCl par NaOH, quinhydrone;
(*a'*) » » » : Fe^{2+} par Ce^{4+};
(*b*) électrodes Pt-Pt rhodié : HCl par NaOH, quinhydrone;
(*b'*) » » » : Fe^{2+} par Ce^{4+};
(*c*) électrodes Pt-W : HCl par NaOH, quinhydrone;
(*c'*) » » : Fe^{2+} par Ce^{4+}.

En résumé, on constate que la précision et la reproductibilité des mesures se trouvent nettement améliorées lorsqu'on remplace les couples Pt-Pt

rhodié ou Pt-W par l'électrode bifilaire d'or préparée selon nos indications. Cette dernière électrode possède également une durée d'utilisation bien supérieure et peut être régénérée facilement par flambage en cas de besoin.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) H. H. Willard et F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2504.

(2) R. G. Van Name et F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 9.

(*Laboratoire de Chimie physique et d'Électroanalyse,*
Institut de Chimie,
1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation de l'anéthole et de l'indène.*

Note (*) de MM. **Ernest Maréchal**, **Jean-Pierre Richard**, **Jean-Paul Ménissez** et **Christian Zaffran**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des facteurs influant sur la copolymérisation du couple indène-anéthole a été faite. Des terpolymères ont été préparés.

Nous avons, dans une Note précédente [1], défini le but des études de copolymérisation que nous menons actuellement. Nous présentons ici, pour le couple indène-anéthole, un ensemble de recherches analogues à celles faites sur le couple indène-isobutylène [1]. En plus, nous étudions la terpolymérisation de l'indène, de l'isobutylène et de l'anéthole.

Dans tout ce qui suit x désigne la fraction molaire d'anéthole et y la fraction molaire d'isobutylène dans le mélange de départ. R % est le rendement en polymère précipité par le méthanol, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque exprimée en 100 ml/g, [A] et [M] désignent les concentrations totales en amorceur et en monomère. Dans tous les cas la température est de — 78°.

1. Copolymérisation de l'anéthole et de l'indène. — Le polyanéthole est fréquemment insoluble et infusible. Cette insolubilisation, qui serait due à la formation de branchements résultant de l'attaque électrophile des noyaux aromatiques par les carbocations terminaux, se retrouve dans un grand nombre de copolymères. Nous avons évalué la fraction de copolymère soluble en utilisant la méthode décrite lors de nos travaux sur le bi-indényle-1.1' [2].

Les pourcentages en masse de polymère insoluble obtenus en fonction de x pour différentes concentrations en amorceur [A] = 0,01, 0,02 et 0,05 ont été déterminés. On constate que l'on n'obtient jamais d'insolubilisation pour $x = 0{,}6$. Au-delà de cette valeur le pourcentage de polymère insoluble est une fonction linéaire de x.

Pour [M] = 1 et pour différentes valeurs de [A] nous avons tracé, sur la figure 1, les courbes R % et $[\eta]$ en fonction de x.

Deux constatations peuvent être immédiatement faites :

— La concentration en amorceur a peu d'influence sur la viscosité intrinsèque des copolymères.

— A partir de $x = 0{,}5$ on observe une différenciation très nette des courbes de rendement. La ramification des copolymères permettrait d'expliquer ce phénomène : le nombre de branchements augmentant, l'accessibilité des sites actifs diminue, mais si [A] est plus élevé, le nombre de sites actifs est au départ plus important et cette influence du branchement se fait moins sentir.

Cette intervention d'un branchement important à partir de $x = 0,5$ semble confirmée par l'allure des courbes des températures de fluidification qui présentent un minimum compris entre 0,2 et 0,5.

Enfin, il s'avère que la valeur de [M] et la présence éventuelle d'un coamorceur n'ont aucune influence sur R % et [η]. Tout au plus note-t-on

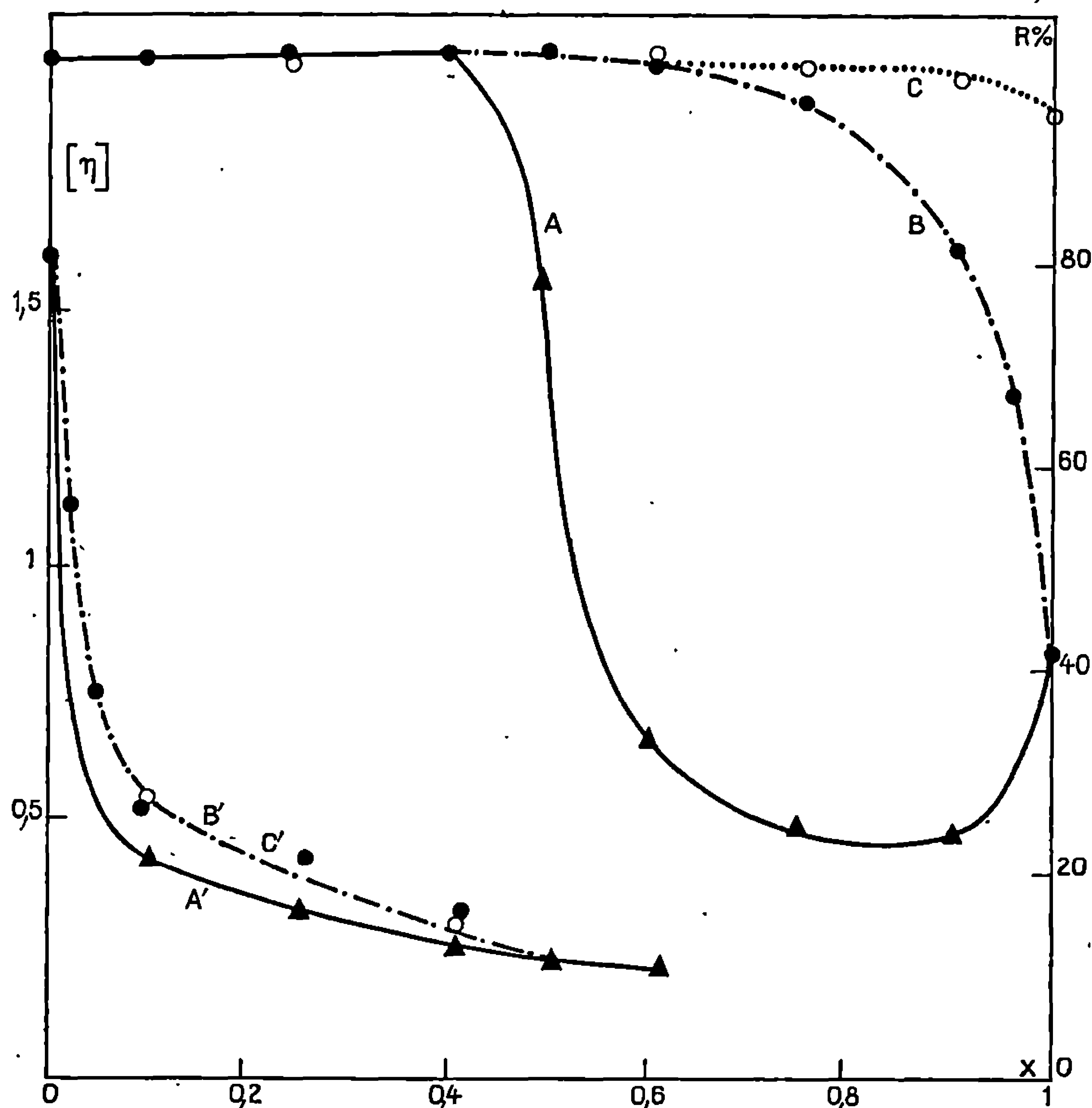


Fig. 1. — Les courbes (A), (B), (C) donnent R% en fonction de la fraction molaire x d'anéthole, dans le mélange de départ, pour le couple indène-anéthole.

(A) : [A] = 0,01 ; (B) : [A] = 0,02 ; (C) : [C] = 0,05.

Les courbes (A'), (B'), (C') donnent [η] pour ceux des polymères précédents qui sont totalement solubles.

en présence du coamorceur une légère augmentation du pourcentage de polymère insoluble.

Les rapports de réactivité du couple indène-anéthole ont été déterminés à 0° avec $[TiCl_4] = 0,02$, [M] = 1. Le dosage des copolymères a été fait par analyse chimique. L'indice 1 se rapporte à l'anéthole, l'indice 2 à l'indène. On trouve

$$r_1 = 0,30 \pm 0,15,$$
$$r_2 = 1,60 \pm 0,30.$$

2. TERPOLYMÉRISATIONS ISOBUTYLÈNE-INDÈNE-ANÉTHOLE. — Avant d'entreprendre les terpolymérisations nous avons étudié la copolymérisation du couple isobutylène-anéthole pour [M] = 1; [A] = 0,05 et [CCl_3COOH] = 0,003. On constate que la viscosité intrinsèque des poly-

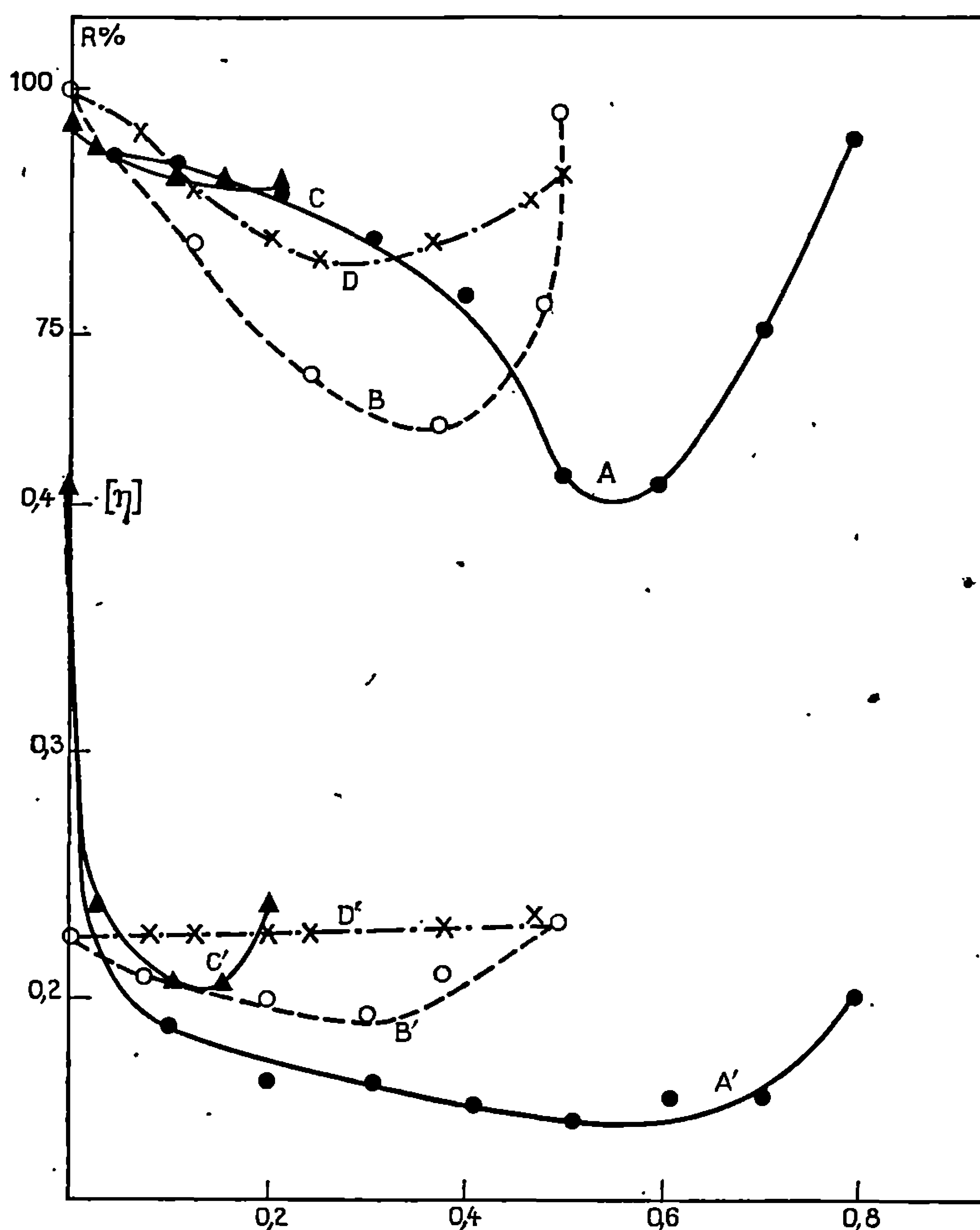


Fig. 2. — Les courbes (A), (B), (C), (D) donnent R% en fonction de la fraction molaire *y* d'isobutylène dans le mélange de départ pour le ternaire : anéthole, indène, isobutylène.

(A) Fraction molaire d'indène fixée à 0,2;
(B) » » » » à 0,5;
(C) » » » » à 0,8;
(D) » » d'anéthole fixée à 0,5.

Les courbes (A'), (B'), (C'), (D') donnent [η] dans les mêmes conditions.

mères solubles est constante : [η] = 0,23 et indépendante de *x*. La courbe de rendement montre un minimum peu accentué.

Pour chaque étude de terpolymérisation nous avons fixé la fraction molaire d'un des monomères à une valeur déterminée et fait varier les deux autres.

Dans tous les cas on a pris [M] = 1, [A] = 0,05 et [CCl_3COOH] = 0,003. Dans les conditions où nous avons opéré, les terpolymères sont tous solubles.

Sur la figure 2 nous avons porté les valeurs de R % et [η] en fonction de y. On constate que lorsque la fraction molaire en anéthole est fixée à 0,5 les copolymères ont une viscosité constante égale à 0,23 quelles que soient les proportions relatives d'indène et d'isobutylène.

Pour des valeurs de la fraction molaire en indène fixées à 0,2, 0,5 et 0,8 on obtient les courbes classiques de copolymérisation avec des minimums d'autant plus marqués que la fraction molaire d'indène est plus faible.

3. Conclusions. — Comme pour le couple isobutylène-indène on observe une très nette diminution des chutes de rendement lorsque la concentration en amorceur augmente; par contre, l'influence de ce même facteur sur l'augmentation des viscosités intrinsèques est très faible. Cependant, l'impossibilité de solubiliser les polymères préparés avec des mélanges contenant plus de 60 % d'anéthole rend la comparaison difficile.

Comme pour le couple indène-isobutylène, les réactions de transfert sont probablement responsables de la chute des masses molaires.

L'absence totale de minimum pour les viscosités intrinsèques des copolymères obtenus avec le couple anéthole-isobutylène semblerait montrer qu'il n'y a pas de réactions de transfert. Cependant, avec l'anisole, de structure voisine, Plesch (3) a montré l'existence de telles réactions.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) E. Maréchal, J. P. Richard, J. P. Ménissez et C. Zaffran, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1427.

(2) E. Maréchal et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071.

(3) J. Penfold et P. H. Plesch, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 311.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Institut National Supérieur de Chimie Industrielle,
Mont-Saint-Aignan, Rouen, Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la synthèse d'arséniates calcomagnésiens ; picropharmacolite, bélovite et diverses solutions solides.* Note (*) de M. **Henri Guérin**, Mlles **Paulette Mattrat**, **Réjane Brasse** et M. **Roland Pierrot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude que nous avons entreprise du système quaternaire As_2O_5-CaO-MgO-H_2O a déjà permis, non seulement de caractériser par leur composition et leur spectre X de poudre deux arséniates naturels non reproduits synthétiquement jusqu'ici : la picropharmacolite dont nous avons précisé la formule 4 CaO.MgO.2 As_2O_5.12 H_2O et la bélovite $Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$, mais aussi deux séries de solutions solides résultant de la substitution de magnésium à du calcium dans la sainfeldite 5 CaO.2 As_2O_5.5 H_2O et dans l'orthoarséniate tricalcique bihydraté et une troisième série dérivant de la bélovite par substitution de calcium à du magnésium.

Après avoir établi les diagrammes d'équilibre des systèmes As_2O_5-CaO-H_2O (2) et As_2O_5-MgO-H_2O (3) il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude du système quaternaire As_2O_5-CaO-MgO-H_2O non examiné jusqu'ici.

Dans le cadre de ces recherches nous avons tenté de reproduire la picropharmacolite (5) et la bélovite [(4), (6)], arséniates naturels assez répandus mais dont la synthèse avait toujours échoué. Les essais poursuivis ont permis, non seulement de les préparer, mais aussi de caractériser trois séries de solutions solides.

Nous avons procédé, à la température ordinaire comme à 60°C, à toute une série d'essais comparables à ceux qui nous avaient permis d'obtenir les arséniates de calcium correspondants, c'est-à-dire en opérant, soit par hydrolyse de mélange d'orthoarséniates bicalciques et bimagnésiens, soit par action directe de l'acide arsénique sur des suspensions de chaux et de magnésie en proportions convenables. Le tableau I relate, à titre d'exemples, certains essais qui ont conduit aux résultats cherchés.

TABLEAU I.

Hydrolyse.

θ (°C).	Volume d'eau (cm³).	$CaHAsO_4.2H_2O$ (mmoles).	$MgHAsO_4.7H_2O$ (mmoles).	Durée de l'agitation (mois).	Sel obtenu.
20.....	200	5	1	5	Picropharmacolite
60.....	300	2	1	7	Bélovite

Action directe.

θ (°C).	Volume d'eau (cm³).	Acide arsénique 6 N (cm³).	Chaux CaO (g).	Magnésie MgO (g).	Durée de l'agitation.	Sel obtenu.
20.....	200	10	0,880	0,130	1 mois et demi	Picropharmacolite
60.....	400	10	0,940	0,312	»	Bélovite

Les analyses effectuées selon les techniques habituelles : As_2O_5, d'après la méthode de Fleury [1], calcium et magnésium par complexométrie à l'aide d'E. D. T. A. en présence de calcéine et de noir Eriochrome T, ont permis d'établir que la picropharmacolite répondait en fait à la formule $4CaO.MgO.2As_2O_5.12H_2O$. Ce biarséniate pentabasique, qui cristallise en longues et fines aiguilles transparentes, est à rapprocher du composé $5CaO.2As_2O_5.10H_2O$, biarséniate pentacalcique décahydraté préparé par l'un de nous [2], puis identifié par Nefedov à un arséniate naturel (guérinite). Il en diffère essentiellement par la substitution d'un atome de magnésium à un atome de calcium. A 20°C, la picropharmacolite existe en présence de solutions ainsi caractérisées :

pH.	% As_2O_5.	% CaO.	% MgO.
6 à 6,6.........	0,2 à 0,55	0,06 à 0,20	0,009 à 0,70

La bélovite, dont la composition chimique répond à la formule $Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$, peut être considérée comme la limite d'une série de solutions solides résultant du remplacement progressif du magnésium par du calcium et ayant pour formule $Ca_{(2+z)}Mg_{(1-z)}(AsO_4)_2.2H_2O$.

Les distances réticulaires de la solution solide la plus riche en calcium sont comparées à celles de la bélovite dans le tableau II.

La bélovite, microcristalline, existe en présence de solutions telles que : à 20°C :

$$6,5 \leq pH \leq 6,7 \quad \text{et} \quad 1,43 \leq \text{rapport molaire } [CaO + MgO]/As_2O_5 \leq 1,54;$$

à 60°C :

$$4,4 \leq pH \leq 5,8 \quad \text{et} \quad 0,89 \leq \text{rapport molaire } [CaO + MgO]/As_2O_5 \leq 1,07.$$

Lors des essais de synthèse de la bélovite, nous avons mis en évidence une série de solutions solides microcristallines qui ont la structure de l'orthoarséniate tricalcique bihydraté. Elles se forment par substitution progressive de magnésium au calcium dans cet arséniate sans que ce remplacement porte sur plus d'un atome, et répondent en conséquence à la formule $Ca_{(3-y)}Mg_y(AsO_4)_2.2H_2O$.

Le tableau II permet de comparer les principales distances réticulaires de l'orthoarséniate tricalcique bihydraté et de la solution solide la plus substituée que nous ayons obtenue.

Remarquons que deux sels appartenant, l'un à la série des solutions solides issues de la bélovite et l'autre à celle des solutions solides dérivant de l'orthoarséniate tricalcique bihydraté peuvent avoir la même composition chimique. Ils diffèrent toutefois par leurs caractéristiques cristallographiques.

TABLEAU II.

a.				b.				c.			
a_1.		a_2.		b_1.		b_2.		c_1.		c_2.	
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
5,08	F	5,12	mF	5,18	mf	5,13	mf	9,25	mf	9,24	mf
4,62	mF	4,69	mf	3,44	f	3,41	mf	8,66	F	8,44	mF
3,96	f	~4,02	mf	3,24	mF	3,22	F	6,80	ff	6,57	ff
3,58	F	3,61	mF	3,03	FF	2,99	mF	6,42	ff	6,26	ff
3,34	mF	3,37	f	2,82	F	2,78	F	4,85	mF	4,77	ff
3,21	FF	3,23	F	2,66	mF	2,63	f	4,67	FF	4,60	F
3,07	FFF	3,10	FF	2,13	F	2,10	mf	4,47	F	4,39	mF
2,78	FFF	2,81	FF	1,74	mf	1,71	f	4,23	F	4,16	F
—	—	2,77	mF					4,06	mF	3,96	mF
2,59	mf	2,62	mf					3,90	mF	3,80	f
2,44	mf	2,47	f					3,51	mF	3,40	f
2,16	mF	2,17	mf					3,41	FF	3,36	F
1,72	F	1,74	mf					3,38	FFF	3,29	FF
1,69	F	1,71	mF					3,20	FF	3,13	FF
								3,07	FF	3,01	F
								2,97	mf	2,93	mF
								2,77	mf	2,69	f
								2,52	FF	2,48	FF
								2,42	F	2,40	F
								2,35	F	2,30	F

(a_1) bélovite $Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$;
(a_2) solution solide $Ca_{(2+z)}Mg_{(1-z)})(AsO_4)_2.2H_2O$;
(b_1) orthoarséniate tricalcique bihydraté $Ca_3(AsO_4)_2.2H_2O$;
(b_2) solution solide $Ca_{(3-y)}Mg_{(y)}(AsO_4)_2.2H_2O$;
(c_1) sainfeldite pure $5CaO.2As_2O_5.5H_2O$;
(c_2) sainfeldite magnésienne $(5-x)CaO.xMgO.2As_2O_5.5H_2O$.

En modifiant les conditions opératoires de préparation de la picropharmacolite, nous avons isolé une autre série de solutions solides, cristallisées en aiguilles apparemment plus courtes que celles de la picropharmacolite et résultant de la substitution de magnésium au calcium dans le biarséniate pentacalcique pentahydraté (sainfeldite) ([6]) $5CaO.2As_2O_5.5H_2O$; cette substitution porte sur moins de deux atomes de calcium. Ces solutions solides que nous appelons « sainfeldites magnésiennes synthétiques » ont une composition qui correspond à la formule $(5-x)CaO.xMgO.2As_2O_5.5H_2O$ et elles sont en équilibre avec des solutions ainsi caractérisées :

à 20°C :

$$6,6 \leq pH \leq 6,8 \quad \text{et} \quad 1,47 \leq \text{rapport molaire } [CaO + MgO]/As_2O_5 \leq 1,75;$$

à 60°C :

$$5,8 \leq pH \leq 6,6 \quad \text{et} \quad 1,26 \leq \text{rapport molaire } [CaO + MgO]/As_2O_5 \leq 1,40.$$

Le rapport molaire $[CaO + MgO]/As_2O_5$ des solutions en équilibre avec les solutions solides dérivées de la bélovite et de l'orthoarséniate tricalcique bihydraté est inférieur à celui des solutions en équilibre avec les sainfeldites magnésiennes; ceci indique une métastabilité de ces dernières et expliquerait qu'on ne les a pas trouvées dans la nature.

Les distances réticulaires de la sainfeldite magnésienne la plus substituée et de la sainfeldite pure sont également rassemblées dans le tableau II.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) P. Fleury, *J. Pharm. Chim.*, [7], 21, 1920, p. 1161.
(2) H. Guérin, *Ann. Chim.*, (11), 16, 1941, p. 101-152.
(3) P. Mattrat et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 601-609.
(4) E. I. Nefedov, *Zap. vscsojuzn. Minerai obshchesl*, S. S. S. R., 82, nº 4, 1953, p. 311.
(5) R. Pierrot, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crisl.*, 84, 1961, p. 391-396.
(6) R. Pierrot, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crisl.*, 87, 1964, p. 169-211.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz el des Combustibles,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne
et *Centre Scientifique el Technique du B. R. G. M.,*
Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition pyrogénée du bromochlorodifluorure de carbone en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés.* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau** et **Georges Le Moan**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition pyrogénée de CF_2BrCl a été étudiée en présence de O_2 (ou air), CO, CO_2, H_2O, à différentes températures. Les produits formés varient suivant les cas. Les principaux d'entre eux sont : CF_2Cl_2, CF_2Br_2, C_2F_4BrCl, C_3F_6BrCl et carbone libre. Des halogènes sont généralement dégagés, notamment du brome. $COCl_2$ n'a été trouvé qu'en présence de CO. Les oxydes de carbone élèvent la température-seuil de décomposition.

Différents composés polyhalogénés du carbone : CH_2BrCl, CF_3Br, CF_2Br_2, $C_2F_4Br_2$, CF_2BrCl ont été successivement utilisés comme extincteurs d'incendie pour remplacer CCl_4 et CH_3Br trop toxiques par eux-mêmes ou par les produits formés au cours de leur décomposition pyrogénée. Le bromochlorodifluorure de carbone est considéré parmi les dérivés de cette série comme un des plus thermostables, bien que se décomposant en présence d'air au voisinage de 240°C [(2), (4)].

Peu de travaux ont été publiés concernant les produits formés au cours de sa pyrogénation [(2), (3), (4)]. Les auteurs constatent simplement la libération, en présence d'air, d'halogènes ou de gaz acides corrosifs et toxiques (3).

Dans le cadre d'une étude générale sur la décomposition pyrogénée de divers hydrocarbures halogénés, nous avions précédemment étudié le comportement de CCl_4 (1) en présence d'oxygène et d'autres gaz oxygénés à différentes températures. Nous avons entrepris des expériences du même type avec CF_2BrCl.

Nous nous sommes limités à des pyrogénations de type statique en tubes scellés contenant les gaz oxygénés étudiés. CF_2BrCl et dans certaines expériences H_2O étaient introduits à l'état liquide dans des tubes capillaires scellés qui étaient ultérieurement brisés au moment du chauffage. La pyrogénation était réalisée le plus souvent pendant 1 h selon le protocole antérieurement décrit (1). En fin d'expérience, les tubes scellés étaient ouverts sur la cuve à mercure; la phase gazeuse était analysée par absorption spécifique et par spectrométrie de masse; les phases liquides et solides par cette dernière méthode seulement.

Des essais préliminaires ont été réalisés avec un produit commercial qui s'est révélé contenir environ 5 % d'impuretés constituées surtout

par CF_2BrH. Les expériences ultérieures ont été effectuées avec un produit pur.

Nous avons observé les faits suivants :

1° Le produit commercial commence à se décomposer en présence d'air à 250°C en libérant de petites quantités de brome libre et en attaquant légèrement le verre des tubes. Le chauffage à 300°C pendant 2 h en présence d'air ou d'oxygène (environ 15 %) entraîne la disparition des impuretés avec dégagement de brome et d'anhydride carbonique. Après passage sur l'hydroxyde de potassium, seul CF_2BrCl subsiste.

A 400 et 500°C, il se forme en quantités croissantes avec l'élévation de température du brome libre et aussi du tétrafluorosilane SiF_4 provenant de l'attaque des composants du verre par, soit du fluor libre, soit des dérivés fluorés, et de l'hexafluorodisiloxane : $F_3Si\text{-}O\text{-}SiF_3$.

2° CF_2BrCl pur est plus thermostable que le produit commercial. La décomposition en présence d'air est nulle à 200, 250, 280 et 290°C. Elle ne commence à se produire légèrement qu'à 300°C avec libération de traces de brome libre et légère attaque du verre. Elle devient plus importante à 400 et 500°C. Du brome libre et des quantités notables de CF_2Cl_2, SiF_4, $F_3SiOSiF_3$ sont formées. Le phosgène n'est jamais détecté ni au spectromètre de masse ni à l'aide du papier à la N-benzylaniline et à la 4-(4'-nitrobenzyl-) pyridine dit N. B. P. ([1]).

3° En présence d'eau, les températures de décomposition sont identiques. Seuls Br_2 et CF_2Cl_2 sont retrouvés à 350°C.

4° En présence d'anhydride carbonique, la décomposition est pratiquement nulle jusqu'à 350°C. Elle devient nette à 400°C avec formation de petites quantités de CF_2Br_2, intense à 500°C. A cette température, on note l'apparition de quantités appréciables de carbone, SiF_4, de traces de CF_2Br_2, CH_3Br, CH_3Cl, CH_4.

5° En présence d'oxyde de carbone, la décomposition pyrogénée est importante à 500°C avec dégagement de brome libre, formation de quantités notables de CF_2Br_2, CF_2Cl_2, C_2F_4BrCl, C_3F_6BrCl, de traces de $C_2F_4Br_2$, $C_3F_2Br_4ClH$, $C_3F_2Br_3Cl_2H$, $COCl_2$. Toutefois, à des températures moins élevées, des traces de quelques-uns de ces composés sont déjà décelables : $COCl_2$ (300°C), CF_2Br_2 (350°C). La formation des composés hydrogénés s'explique par la présence de traces d'eau dans les gaz utilisés. Si l'on opère dans les mêmes conditions mais en présence de quantités importantes d'eau, CF_2Br_2 n'est pas retrouvé à 400°C. Il est présent en quantités moindres à 500°C.

Il apparaît donc à la lecture de ces résultats que les impuretés présentes dans CF_2BrCl commercial se décomposent à une température plus basse (250°C) que le produit lui-même (300°C), que la présence d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique élève le seuil de décomposition jusqu'au-dessus de 400°C.

On note alors la formation de :

— brome libre, CF_2Cl_2, SiF_4, $F_3SiOSiF_3$, à l'air;

— carbone libre, SiF_4 en quantités notables, CF_2Br_2, CH_3Br, CH_3Cl, CH_4, ... à l'état de traces, en présence d'anhydride carbonique;

— brome libre, CF_2Br_2, CF_2Cl_2, C_2F_4BrCl, C_3F_6BrCl en quantités notables, $C_2F_4Br_2$, $C_3F_2Br_4ClH$, $C_3F_2Br_3Cl_2H$, $COCl_2$ à l'état de traces, en présence d'oxyde de carbone.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) M. Chaigneau et G. Le Moan, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 659.

(2) R. L. Hough, Wadd Technical Report 60-552, *U.S. States Dept. Comm. Off. Techn. Serv. Pb Rept.*, 171, 1960, p. 552.

(3) *I.C.I. Ltd, in Chem. Abstr.*, 65, 1966, 6993 *a*.

(4) H. E. Perlee, G. H. Martindill et M. G. Zabetakis, *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, n° 6748, 1966.

(*Laboratoire des Gaz du C.N.R.S.,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du diéthylzinc sur le benzaldéhyde, cinétique de la réaction et effet des halogénures métalliques.* Note (*) de M. **Bernard Marx**, transmise par M. Henri Normant.

L'étude cinétique de la réaction de Et_2Zn sur C_6H_5—CHO, en milieu éthéré permet de conclure à un ordre expérimental 2. Sans modifier ce résultat, la présence de petites quantités de $MgBr_2$, $ZnBr_2$ ou $ZnCl_2$, catalyse la réaction en augmentant plus ou moins sa vitesse. $AlCl_3$ se comporte de façon plus complexe, la formation intermédiaire d'organoaluminiques n'étant pas exclue.

Dans un récent travail [1], nous avons montré combien la réactivité des organozinciques vis-à-vis de composés carbonylés peut augmenter considérablement lorsqu'on passe d'un organozincique R—Zn—R pur à un organozincique pouvant être considéré comme renfermant un halogénure de magnésium, que sa préparation soit effectuée selon $2\,RMgBr + ZnBr_2$, ou selon $R—Zn—R + 2\,MgBr_2$.

Cependant, ces comparaisons ayant été effectuées seulement à l'aide de déterminations de rendements, nous avons voulu tenter de préciser le rôle activant des halogénures métalliques dans ces réactions, par des mesures cinétiques.

Nous avons choisi le diéthylzinc, en réaction avec le benzaldéhyde dans l'oxyde d'éthyle [1]. En l'absence d'halogénure métallique, cette réaction conduit déjà, de façon univoque, au produit d'addition avec un rendement assez exceptionnel de 40 %, mais qui peut atteindre 70 % lorsque $MgBr_2$ est présent dans les proportions correspondant à la réaction



$$2\,Et—MgBr + ZnBr_2 \rightarrow (Et)_2Zn + 2\,MgBr_2$$

sans préjuger de la structure réelle des composés schématisés par ces formules.

Nous avons étudié successivement, au reflux de l'éther, la réaction, sur le benzaldéhyde, du diéthylzinc pur, puis additionné de divers halogénures métalliques. En utilisant des concentrations en diéthylzinc de l'ordre de 0,3 à 1,5 mole/l, et des proportions en halogénures métalliques telles que

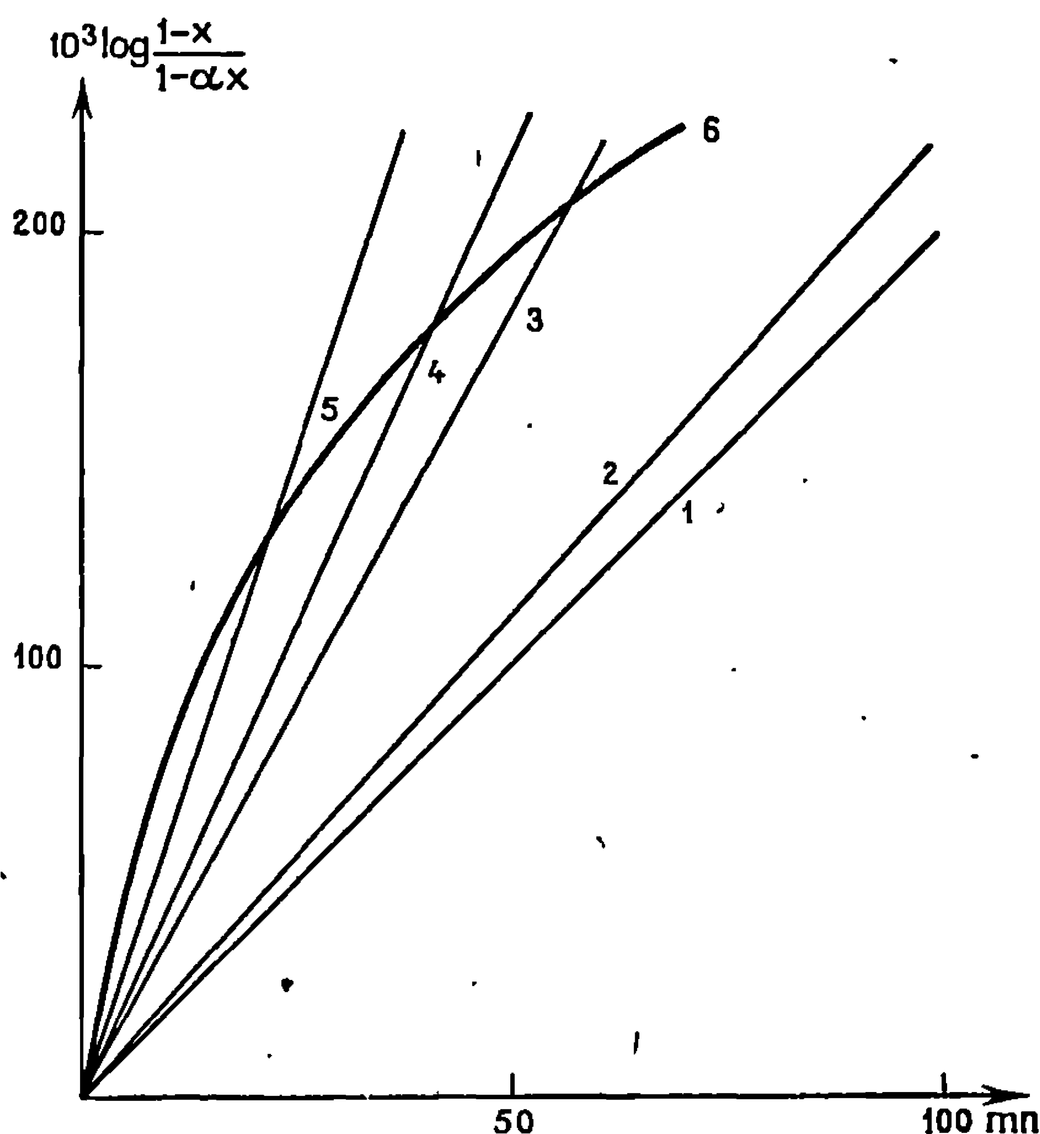
$$\frac{[MXn]}{[Et_2Zn]} \leq 0{,}05,$$

le milieu réactionnel reste homogène et permet de suivre la cinétique largement au-delà du temps de demi-réaction.

La réaction est suivie par dosage du zincique restant sur des échantillons prélevés à intervalles réguliers et soumis à l'hydrolyse selon une technique mise au point au laboratoire [2], et permettant une mesure précise de petits volumes d'éthane dégagés.

Le montage que nous avons utilisé comporte deux ballons munis d'agitateurs magnétiques et de réfrigérants à carboglace-acétone-alcool, et placés dans un thermostat.

L'un des ballons renferme, sous courant d'azote, la solution éthérée du zincique, dans laquelle on peut introduire le benzaldéhyde à l'aide d'une burette. L'autre ballon, servant à l'hydrolyse des échantillons, renferme une solution aqueuse d'acide sulfurique saturée d'éther. Il est relié à une



Variation de la constante de vitesse de la réaction $(C_2H_5)_2Zn + C_6H_5$—CHO avec addition d'halogénures métalliques.

1,	sans halogénure,		$k = 1{,}0.10^{-2}$;
2,	$MgBr_2$,	5.10^{-3},	$k = 1{,}5.10^{-2}$;
3,	$ZnBr_2$,	5.10^{-2},	$k = 4{,}1.10^{-2}$;
4,	$ZnCl_2$,	5.10^{-2},	$k = 4{,}4.10^{-2}$;
5,	$MgBr_2$,	5.10^{-2},	$k = 8{,}9.10^{-2}$.
6,	$AlCl_3$,	5.10^{-2}.	

burette graduée, maintenue à température constante et munie d'une jauge à mercure et d'un manomètre.

Les prélèvements d'échantillons sont effectués à l'aide d'une seringue étanche au gaz. Le prélèvement s'effectue dans le ballon à réaction et est injecté dans le ballon d'hydrolyse à travers des pastilles en caoutchouc.

A. Diéthylzinc pur. — En utilisant des concentrations en Et_2Zn de 0,9 à 1,4 mole/l, nous avons pu suivre la cinétique de la réaction très au-delà du temps de demi-réaction. Les mesures conduisent à une réaction

d'ordre 2, la constante de vitesse correspondante : $k = 1{,}0.10^{-2}$ mol^{-1}/l.mn^{-1} étant déterminée avec une précision de l'ordre de 5 %.

B. DIÉTHYLZINC ADDITIONNÉ DE $MgBr_2$. — $MgBr_2$ est préparé en solution dans l'éther par l'action d'une solution éthérée de 1.2-dibromoéthane sur le magnésium.

1° Utilisant des concentrations en diéthylzinc de 0,6 à 0,8 mole/l, et d'abord une proportion moléculaire d'halogénure :

$$\frac{[MgBr_2]}{[Et_2Zn]} = 5.10^{-3},$$

nous avons encore constaté un ordre expérimental et une constante de vitesse correspondant toujours à un ordre 2 avec

$$k = 1{,}5.10^{-2}\text{mol}^{-1}/\text{l.mn}^{-1}.$$

2° Utilisant ensuite une proportion plus forte d'halogénure : 5.10^{-2}, pour des concentrations en Et_2Zn de 0,3 à 0,4 mole/l, les conclusions restant les mêmes, seule la vitesse continue à augmenter avec :

$$k = 8{,}9.10^{-2}\text{mol}^{-1}/\text{l.mn}^{-1}.$$

C. DIÉTHYLZINC ADDITIONNÉ DE $ZnBr_2$. — Avec des concentrations en diéthylzinc de 0,3 à 0,5 mole/l, et une proportion moléculaire de bromure de zinc :

$$\frac{[ZnBr_2]}{[Et_2Zn]} = 5.10^{-2},$$

la constante correspondante est $k = 4{,}2.10^{-2}$ mol^{-1}/l.mn^{-1}.

D. DIÉTHYLZINC ADDITIONNÉ DE $ZnCl_2$. — Avec des concentrations en diéthylzinc de 0,4 à 0,6 mole/l, et une proportion moléculaire d'halogénure restant de

$$\frac{[ZnCl_2]}{[Et_2Zn]} = 5.10^{-2},$$

on trouve $k = 4{,}4.10^{-2}$ mol^{-1}/l.mn^{-1}.

E. DIÉTHYLZINC ADDITIONNÉ DE $AlCl_3$. — Avec des concentrations en diéthylzinc de 0,5 à 0,6 mole/l et une proportion moléculaire de $AlCl_3$:

$$\frac{[AlCl_3]}{[Et_2Zn]} = 5.10^{-2},$$

l'allure de la courbe est très différente. La réaction, d'abord beaucoup plus rapide que précédemment, ralentit pour se rapprocher de l'allure des cas précédents, mais les résultats deviennent de moins en moins reproductibles.

Conclusions. — La cinétique de la réaction du diéthylzinc sur le benzaldéhyde dans l'éther correspond à une réaction d'ordre 2, aussi bien en l'absence d'halogénures qu'en présence de petites quantités de $MgBr_2$, $ZnBr_2$ ou $ZnCl_2$.

Des quantités très faibles de ces halogénures, par rapport à celles existant dans les zinciques préparés par $2\,RMgX + ZnX_2 \rightarrow R{-}Zn{-}R + 2\,MgX_2$, exercent déjà un rôle activant sensible.

Avec $MgBr_2$ en proportions moléculaires de 5.10^{-3} et de 5.10^{-2}, par rapport à R_2Zn, la constante de vitesse passe respectivement de 1 à 1,5 et de 1 à 8,9.

En proportions moléculaires égales, les halogénures suivants accélèrent la réaction selon la séquence



$$MgBr_2 > ZnCl_2 \geq ZnBr_2.$$

On peut penser que l'action catalytique des halogénures métalliques résulte de leur attaque sur l'oxygène du carbonyle aldéhydique, agissant ainsi par catalyse acide, facilitant l'attaque nucléophile par l'organométallique.

Le cas du chlorure d'aluminium se présente différemment. Bien que $AlCl_3$ puisse jouer un rôle analogue à celui de $MgBr_2$, on ne peut pas exclure le passage aux aluminiques.

Des recherches se poursuivent au laboratoire pour préciser ces possibilités.

(*) Séance du 22 avril 1968.

(1) B. Marx, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 527.

(2) G. Emptoz, E. Henry-Basch, H. Coudane et P. Fréon, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 655.

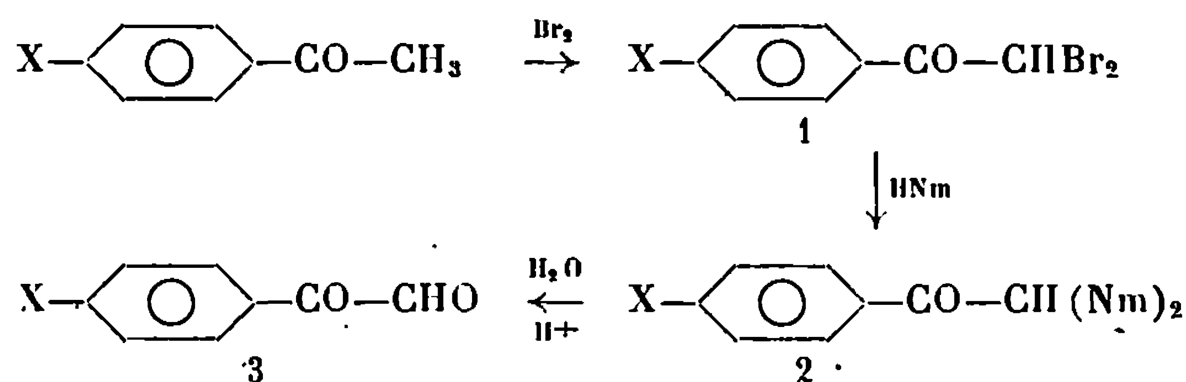
(*Laboratoire de Synthèse organique*,
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de phénylglyoxals parasubstitués.* Note (*)
de MM. **Frédéric Venien**, **Auguste Brault** et **Michel Kerfanto**, transmise par M. Henri Normant.

Les phénylglyoxals comportant en position para les substituants : $—OCH_3$, $—CH_3$, —F, —Cl, —Br, —CN, $—CO_2H$, sont obtenus à partir des acétophénones correspondantes par action successive du brome, de la morpholine et de l'acide chlorhydrique aqueux.

Les phénylglyoxals substitués sont en général préparés par action de l'anhydride sélénieux sur les acétophénones ([1]), ou par oxydation des α-bromo acétophénones par le DMSO ([2]). Nous proposons ici une méthode qui a déjà été utilisée par l'un d'entre nous pour préparer le phénylglyoxal lui-même ([3]), qui fournit des rendements au moins aussi bons que ceux obtenus par d'autres voies, et qui conduit à des produits aisément isolables. D'autre part, il est possible, dans certaines réactions ultérieures, d'utiliser avantageusement les dérivés gem-diaminés 2 à la place des produits finaux 3.

Le procédé utilisé est schématisé ci-dessous :



avec X = OCH_3, CH_3, F, Cl, Br, CN, CO_2H et où HNm représente la morpholine.

Les produits 1, obtenus à partir des acétophénones, ont été préparés : dans le cas où X = CH_3 et CN, par action d'une solution de brome dans le dioxane; dans les autres cas, par action du brome dans l'acide acétique, en présence de lumière ultraviolette; les rendements varient entre 55 et 88 %. Les données relatives aux produits 1 sont concentrées dans le tableau I.

Les produits 2 sont obtenus par dissolution des composés 1 dans de la morpholine anhydre, puis chauffage jusqu'à 40-50°C; le bromure de morpholinium précipité est filtré. Après élimination de l'excès d'amine, les produits 2 sont repris par l'éther à partir duquel ils cristallisent; les rendements sont pratiquement quantitatifs. Un cas se révèle particulier; c'est celui où le substituant est $—CO_2H$: le produit 2 précipite dans le milieu

TABLEAU I. (*)

X.	F (°C).	Infrarouge (**). ν_{CO} (cm^{-1}).		R. M. N. (***). δ (10^{-6}). —CHBr$_2$.	H aromatiques.
OCH_3	93	1667	1690	6,78	6,94-8,08
CH_3	99	1678	1695	6,80	7,34-8,02
F	36	1679	1702	6,84	7,20-8,10
Cl	92	1682	1703	6,69	7,48-8,05
Br	94	1681	1705	6,71	7,48-8,05
CN	107	1692	1714	6,72	7,85-8,25
CO_2H	189	1688	1709	6,70	8,26
NO_2	66	1691	1712	6,81	8,32

(*) Les acétophénones de départ sont, pour la plupart, des produits commerciaux; pour les substituants —CN et —CO_2H, *voir* référence (4).

(**) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer », modèle 257; le solvant est le chloroforme.

(***) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « J. E. O. L.-J. N. M. » -C 60 H. La référence est le tétraméthylsilane; le solvant est le deutériochloroforme.

TABLEAU II (*).

X.	F (°C).	M (**). Calc.	Tr.	ν_{CO} (cm^{-1}).	δ (10^{-6}) (***). CHNm$_2$.	H aromatiques.
—OCH_3	138	320	314	1675	4,17	6,92-8,04
—CH_3	108	304	297	1679	4,22	7,24-7,91
—F	136	308	308	1681	4,15	7,14-8,11
—Cl	117	–	–	1880	4,13	7,41-7,91
—Br	119	369	389	1683	4,15	7,60-7,95
—CN	141	315	310	1688	4,13	7,71-8,13

(*) Les spectres sont réalisés dans les mêmes conditions que dans le tableau I.

(**) Les masses moléculaires sont obtenues par dosage des morpholines libérées par hydrolyse à l'aide d'acide chlorhydrique N/10.

(***) Les signaux relatifs aux hydrogènes des groupements morpholinés apparaissent, pour tous les composés, à 2,60 et 3,70.10^{-6}.

réactionnel sous forme de sel; il est filtré avec le bromure de morpholinium, et c'est le mélange cristallin obtenu qui est utilisé dans la réaction suivante. Les résultats relatifs aux produits 2 sont concentrés dans le tableau II.

Les phénylglyoxals 3 sont préparés par addition progressive, sous bonne agitation, des produits 2 dans de l'acide chlorhydrique au demi additionné de glace; les précipités sont filtrés et recristallisés dans l'eau. Ces composés 3 sont obtenus sous forme d'hydrates dont les points de fusion dépendent de l'état d'hydratation; notons à ce propos que l'étude en R. M. N., dans le chloroforme, montre l'existence d'un mélange de forme anhydre et de forme hydratée.

TABLEAU III (*).

X.	F (°C). Trouvé.	F (°C). Litt.	ν_{CO} (cm^{-1}) (**).	δ (10^{-6}) (***). —CHO.	δ (10^{-6}) (***). H aromatiques.
OCH_3	92-94	110-114; 105; 84	1678	9,75	6,91-8,05
CH_3	124-126	111-112	1687	9,65	7,34-8,11
F	108-110	80; 93-94	1693	9,70	7,30-8,25
Cl	136-138	121; 130	1693	9,70	7,61-8,20
Br	134-136	132; 127-130,5	1694	9,70	7,50-8,15
CN	93-95	96-100	1704	9,67	7,83-8,36
CO_2H	203-204	–	1698	–	–

(*) Les spectres sont réalisés dans les mêmes conditions que dans le tableau I.

(**) Absorption due au carbonyle cétonique.

(***) Notons qu'il apparaît un signal, dû vraisemblablement à l'hydrogène de la forme —CH $(OH)_2$, vers 6.10^{-6}.

Les rendements en produits 3, par rapport aux composés di-(N-aminés) 2, sont pratiquement quantitatifs, sous réserve de partir de produits 2 purs. Le tableau III résume les données relatives aux phénylglyoxals 3.

Notons que l'hydrolyse du composé 2 dans lequel X est NO_2 (F 130°C) n'a pas permis d'isoler le phénylglyoxal correspondant; on obtient un mélange complexe.

L'étude de ces composés 3 est actuellement poursuivie au laboratoire.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) R. T. ARNOLD et R. C. FUSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1295-1296.

(2) N. KORNBLUM, J. W. POWERS, G. J. ANDERSON, W. J. JONES, H. O. LARSON, O. LEVAUD et W. M. WEAVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6562.

(3) M. KERFANTO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3544-3549.

(4) F. VENIEN, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, juin 1967.

(Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Ille-et-Vilaine.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 11 mars 1968.)

Note présentée le 26 février 1968, de MM. *Henri Lumbroso* et *Claude Pigenet*, Sur les moments électriques de l'acide thioacétique, du méthyl-N thionpropionamide et de leurs dimères :

Page 736, tableau I, 4e ligne, *au lieu de* $4{,}54 - 11\,w_2$, *lire* $5{,}54 - 11\,w_2$; 7e ligne, *au lieu de* 0,7, *lire* 1,7.

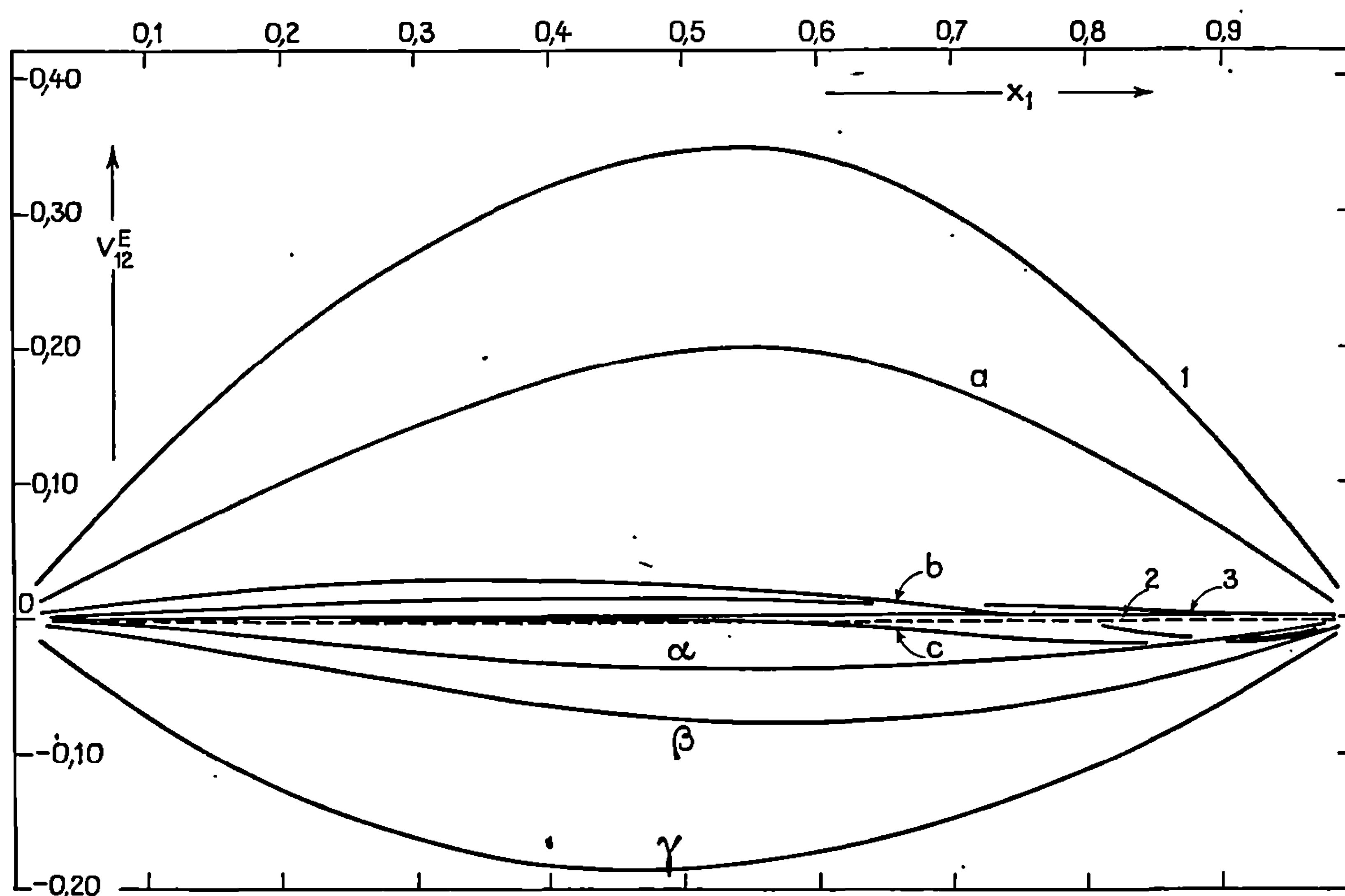
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes d'excès et volumes partiels observés sur des mélanges formés, sans liaison hydrogène, par deux constituants polaires.*

Note (*) de MM. **Jean Roveillo** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les valeurs du volume molaire d'excès et du volume molaire partiel ont été étudiées sur des mélanges formés (sans liaison hydrogène) par deux constituants, 1 et 2, polaires, dont les molécules sont de forme et de taille voisines. L'influence, sur ces valeurs, des interactions dipôle 1-dipôle 2 paraît mise en évidence.

Au terme d'une étude précédente [1], nous nous sommes proposés d'analyser, dans les mêmes conditions, les valeurs à 25°C de V_{12}^E (volume molaire d'excès) et de $\overline{V}_{i\infty}^E$ (volume molaire partiel d'excès d'un constituant i, extrapolé à dilution infinie) relatives à des mélanges constitués de deux composés polaires de structures moléculaires voisines (formes et dimensions) : dans ce cas, le nombre d'interactions susceptibles d'intervenir sur les phénomènes observés étant considérable, nous avons choisi de n'examiner, en premier lieu, que des constituants simplement polaires, non suscep-



1. NMPip/D; 2. NMPip/THF; 3. NMPip/THP : *a*. NMP[ine]/D, *b*. NMP[ine]/THF, *c*. NMP[ine]/THP, *α*. NMP/THP, β. NMP/D, γ. NMP/THP. En pointillé, la courbe correspondant au mélange THP/THF. La fraction molaire x_1 est celle de l'amine.

tibles de mettre en jeu des liaisons hydrogène. A cet effet, nous avons déterminé les valeurs de V^E_{12} et de $\overline{V}^E_{i\infty}$ [*voir* (1)] relatives aux neuf mélanges binaires que l'on peut obtenir à partir d'un des trois oxydes [dioxanne (D), tétrahydrofuranne (THF), et tétrahydropyranne (THP)] et d'une des amines tertiaires de configurations voisines [N-méthylpyrrole (NMP), N-méthylpyrrolidine (NMP^{ine}) et N-méthylpipéridine (NMPip)] ainsi que les valeurs relatives au mélange tétrahydrofuranne/tétrahydropyranne.

Résultats expérimentaux. — 1° *Graphiques* $V^E_{12} = f(x_1)$.

2° *Valeurs de* $\overline{V}^E_{i\infty}$.

2.	THP (μ = 1,56).		THF (μ = 1,74).		D (μ = 0).	
1.	$\overline{V}^E_{1\infty}$	$\overline{V}^E_{2\infty}$	$\overline{V}^E_{1\infty}$	$\overline{V}^E_{2\infty}$	$\overline{V}^E_{1\infty}$	$\overline{V}^E_{2\infty}$
NMPip (μ = 0,76)	0	0	0	0	+1,28	+1,55
NMP^{ine} (μ = 0,80)	0	—0,40	+0,20	—0,63	+0,54	+0,72
THP (μ = 1,56)	–	–	0	0	–	–
THF (μ = 1,74)	0	0	–	–	–	–
NMP (μ = 1,96)	—0,13	—0,15	—0,95	—0,66	—0,17	—0,34

μ est le moment dipolaire du composé, mesuré en debye.
1 et 2 désignent respectivement le 1er et le 2e constituant.

Discussion des résultats.

1° *Résultats relatifs au volume molaire d'excès.* — Cinq systèmes (ne contenant ni dioxanne ni N-méthylpyrrole) ont un comportement parfait ($V^E_{12} \simeq 0$). Les facteurs qui interviennent restent nombreux; on peut citer ceux qui semblent prépondérants :

I. Disparition partielle des interactions dipôle 1-dipôle 1;

II. Disparition partielle des interactions dipôle 2-dipôle 2;

III. Apparition d'interactions dipôle 1-dipôle 2.

[Nous avons montré (1) que l'influence des différences de configuration était négligeable.]

On peut évaluer (de façon qualitative) la contribution à la valeur expérimentale V^E_{12}(1-2) des diverses apparitions et disparitions d'interactions, énumérées ci-dessus, de la manière suivante : pour un mélange donné, V^E_{12} (1-cyclohexane) représenterait la contribution du facteur (I), V^E_{12} (2-cyclohexane) celle du facteur (II) et ces deux grandeurs ont déjà été mesurées (1); en désignant par x la contribution (inconnue) du facteur (III), on aurait donc très schématiquement :

$$V^E_{12}(1\text{-}2) = V^E_{12}(1-C_6H_{12}) + V^E_{12}(2-C_6H_{12}) + x$$

(les diverses valeurs de V^E_{12} correspondent à la fraction molaire $x_1 = 0{,}5$).

Le tableau suivant, qui groupe les valeurs de x, rassemble les résultats de notre tentative :

2. \ 1....	NMP ($\mu = 1,96$).	NMP^ine ($\mu = 0,80$).	NMPip ($\mu = 0,76$).
D ($\mu = 0$)...........	—1,94	—1,12	—0,79
THF ($\mu = 1,74$)......	—1,61	—0,86	—0,70
THP ($\mu = 1,56$)......	—1,25	—0,67	—0,49

Le système THF/THP donne $x = -0{,}91$.

On peut constater que les valeurs obtenues sont toutes négatives, ce qui traduirait l'effet de contraction entraîné par cette interaction dipôle 1-dipôle 2.

De plus, pour une molécule 1 donnée, les valeurs absolues de x sont d'autant plus grandes que le moment de la molécule 2 est plus grand (et *vice versa*), résultat traduisant que l'intensité de la « contraction » croît avec l'importance de l'interaction dipôle 1-dipôle 2. Nous avons déjà noté ([1]) que le dioxanne devait être considéré comme composé fortement polaire bien que son moment dipolaire soit nul.

2° *Résultats relatifs au volume molaire partiel d'excès extrapolé à dilution infinie.* — Si l'on excepte encore le cas des mélanges contenant, soit du dioxanne, soit du N-méthylpyrrole, on constate que les solutions considérées présentent des valeurs de $\overline{V}^E_{i\infty}$ faibles ou nulles. Une molécule polaire 1 qui passe d'un environnement de molécules qui lui sont *identiques*, 1, à un environnement de molécules qui lui sont *semblables*, 2, voit remplacer les interactions dipôle 1-dipôle 1 par des interactions dipôle 1-dipôle 2; les effets dus à la différence des moments dipolaires de 1 et 2 seraient alors secondaires et les interactions avant et après mélange étant peu différentes, le mélange s'effectuerait sans variation de volume sensible. Cette interprétation ne s'appliquerait pas aux solutions contenant du dioxanne ou du N-méthylpyrrole dont les molécules diffèrent sensiblement de celles des autres composés étudiés.

(*) Séance du 22 avril 1968.

([1]) J. Roveillo et M. Gomel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 845.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'équilibre de solutions d'alcanoates de sodium avec des gels « Sephadex » : mise en évidence de la seconde concentration micellaire critique.* Note (*) de M. **René R. Durand** et Mlle **Yvette Wormser**, présentée par M. Georges Champetier.

Le coefficient de partage de plusieurs alcanoates de sodium à chaîne aliphatique normale courte (7 à 12 carbones) entre la solution aqueuse extérieure et divers gels « Sephadex » (G 50, G 25 et G 10) est mesuré. La variation de ce coefficient en fonction de la concentration de l'alcanoate considéré permet de mettre nettement en évidence la seconde concentration micellaire critique. La structure de la solution micellaire dans les divers domaines de concentration est discutée.

Nous avons montré précédemment ([1]) que l'étude de l'équilibre de solutions aqueuses d'alcanoates de sodium avec des gels de dextrane peut permettre la mise en évidence et une mesure simple de la première concentration micellaire critique (CMC_1).

Poursuivant cette étude nous avons recherché si l'examen de la variation des coefficients de partage au-delà de la CMC_1 confirmait ou non des résultats déjà obtenus relativement à la seconde concentration micellaire critique (CMC_2) [([2]), ([3])] et des hypothèses faites dans ce domaine par l'un de nous ([3]).

Les gels utilisés, la préparation des alcanoates et la méthode expérimentale ont déjà été décrits ([1]). Des essais ont été effectués en outre avec le dodécanoate de sodium pour lequel on ne travailla pas à la température ordinaire mais à 42-45°C de façon à se trouver au-dessus du point de Krafft. Les résultats obtenus pour les divers alcanoates avec G 50 et pour l'heptanoate également avec G 10 et G 25, sont résumés par la figure qui représente dans chaque cas la concentration C_g de l'alcanoate considéré dans le gel en fonction de sa concentration C'_s dans la solution extérieure. Les courbes tracées pour le nonanoate et le décanoate avec G 50, pour l'heptanoate avec G 25 et G 10 sont toutes du type de 1' par exemple. Elles présentent trois domaines de variation de C_g en fonction de C_s séparés par les points singuliers A et B. La partie OA correspond à une valeur constante de K jusqu'à la concentration C'_s de la solution extérieure; à partir de A la diminution de ce coefficient se manifeste par un palier incliné AB. Au-delà du point B correspondant à une concentration C''_s de la solution extérieure on observe un nouvel accroissement de K. Pour chacune de ces courbes la pente de la droite BC obtenue est sensiblement égale à celle du segment OA. Nous savons que dans chaque cas $C'_s = CMC_1$ et que l'équilibre avec G 50 ne permet pas de mettre en évidence de CMC_1 pour l'heptanoate et l'octanoate ([1]). Néanmoins pour ce dernier, le point singulier B existe, au-delà duquel K augmente à nouveau.

Les valeurs de C''_s et de la CMC_2 exprimées en molarité sont données dans le tableau ci-dessous pour les divers alcanoates :

	C''_s.	CMC_2.
Heptanoate	1,6	1,3 [3]
Octanoate	0,9	0,95 [3]
Nonanoate	0,55	0,55 [3]
Décanoate	0,3	0,3 [3]
Dodécanoate	0,35	0,28 [4]

La comparaison de ces chiffres montre que pour les octanoate, nonanoate et décanoate, le point singulier B correspond de façon très satisfaisante à la concentration $C''_s = CMC_2$.

Les valeurs données ici pour l'heptanoate sont, comme dans le cas de la CMC_1, légèrement supérieures à celles trouvées par mesure de solubilisation ou par étude de la lumière diffusée [3]. Ce résultat et l'examen de la courbe obtenue avec le gel G 10 confirment, comme on l'a déjà montré par ailleurs [5] qu'il existe non pas une CMC_1 proprement dite, mais plutôt une zone critique, correspondant vraisemblablement à des associations de 2, 3 ou 4 molécules. Entre la CMC_1 et la CMC_2, si on évalue approximativement l'ordre de grandeur des masses en se basant sur le poids moléculaire des solutés exclus des gels G 10 et G 25 dans des conditions expérimentales voisines [6], on peut estimer qu'il doit se former des micelles comportant au moins de 5 à 8 molécules. Rappelons que par étude de la lumière diffusée on trouve à la CMC_1 la valeur moyenne 4,1 molécules [7].

Pour le dodécanoate de sodium, les essais ont été conduits dans des domaines de concentration voisins du point B pour pouvoir, le cas échéant, le mettre en évidence et trouver la valeur C''_s. Cette valeur apparaît supérieure à celle mesurée dans un travail antérieur par étude de la solubilisation du toluène [4]. Dans ce travail la température des essais n'est pas indiquée et la présence du toluène dans les micelles mixtes modifie certainement la valeur de la CMC_2.

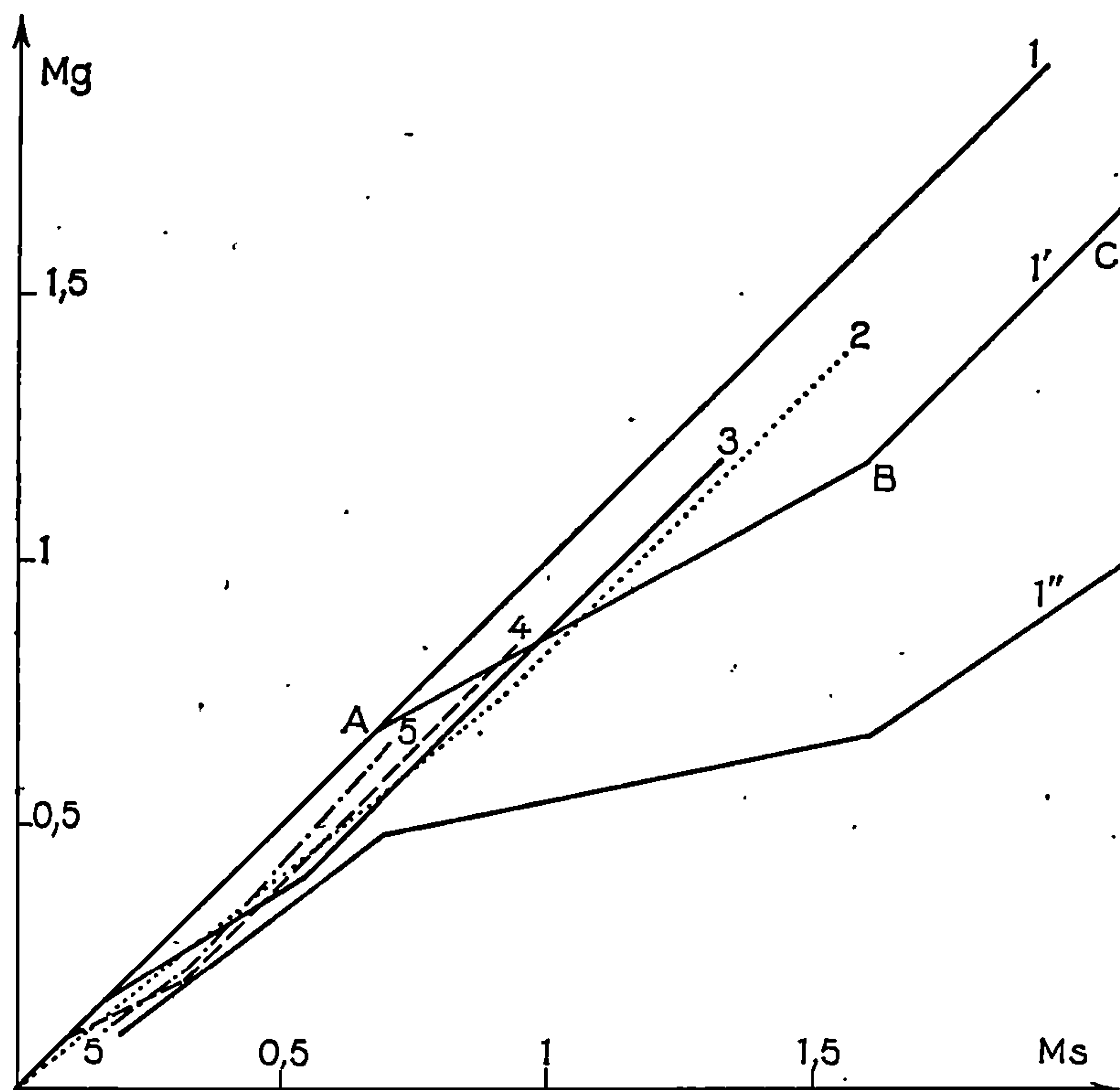
La remarque essentielle que l'on peut faire à propos de cette étude est que la croissance de la solubilité de l'alcanoate dans le gel en fonction de la concentration de la solution extérieure en équilibre commence à ralentir lorsque la solution extérieure est à la CMC_1 et reprend lorsque celle-ci est à la CMC_2.

Tous les essais effectués montrent que, sauf adsorption sur la matrice du gel, on peut supposer non seulement que la croissance généralement admise [8] de la taille des micelles est stoppée à partir de la CMC_2, mais que l'hypothèse d'un changement de l'équilibre micellaire [3] avec apparition d'éléments plus solubles dans le gel n'est pas à rejeter.

La courbe obtenue avec le dodécanoate de sodium peut permettre de supposer qu'il existe dans ce cas, au moins après la CMC_2, une légère

adsorption sur le gel. De toute façon il serait intéressant de rechercher l'explication d'une croissance anormale de l'adsorption à la CMC_2.

Les essais se poursuivent systématiquement avec le gel G 10 pour préciser la masse des micelles dans les différents cas.



Molarité de l'alcanoate de sodium dans le gel, M_g, en fonction de sa molarité dans la solution extérieure, M_s. Avec G 50 : heptanoate (1), octanoate (2), nonanoate (3), décanoate (4), dodécanoate (5); avec G 25 : heptanoate (1'); avec G 10 : heptanoate (1'').

Les résultats exposés confirment donc l'existence d'une seconde concentration micellaire critique dans les solutions des alcanoates étudiés et apportent un soutien à l'hypothèse concernant la cessation de croissance et le changement de forme micellaire à la CMC_2.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) Y. Wormser et R. R. Durand, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1485.
(2) P. Ekwall et coll., *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 111; 19, 1965, p. 455 et 573.
(3) R. R. Durand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 101.
(4) P. A. Demchenko et A. V. Dumanskij, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 131, 1960, p. 120.
(5) R. R. Durand, *Thèse*, Paris, 19 7.
(6) Y. Wormser, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 805.
(7) R. R. Durand et P. Cordier, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 533.
(8) H. Sasaki, S. Saïto et Okuyamah, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30, 1967, p. 186.

(39, *avenue Charles Gide, Kremlin-Bicêtre, Val-de-Marne*
et *Laboratoire de Chimie IV*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleurs de transformation du nitrate de cobalt hexahydraté.* Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. René Lucas.

Les chaleurs de transformation du nitrate de cobalt hexahydraté ont été mesurées avec un calorimètre à puissance compensée (analyse enthalpique différentielle). En admettant l'étalonnage absolu de l'appareil, elles sont à 240 et à 293°K de 6,4 et 2,6 cal/g. Un étalonnage relatif effectué à partir de la fusion du mercure conduit à des résultats légèrement différents.

Les chaleurs de transformation du nitrate de cobalt hexahydraté ont été mesurées par analyse enthalpique différentielle (A. E. D.) au moyen d'un calorimètre à puissance compensée dont le domaine de fonctionnement s'étend de 80 à 600°K [1]. Rappelons que pour une expérience d'A. E. D. on enregistre une grandeur proportionnelle à la différence des puissances fournies à l'échantillon et à la référence au cours d'une élévation linéaire de la température en fonction du temps. L'étalonnage absolu de l'appareil permet d'établir une correspondance entre les signaux ainsi obtenus et les quantités de chaleur. Lorsque l'échantillon est le siège d'un effet thermique particulier (transformation, fusion), la mesure de la surface du pic correspondant permet, pour une vitesse donnée de déroulement du papier, de connaître la quantité de chaleur mise en jeu.

Une étude qualitative antérieure du nitrate de cobalt hexahydraté [2] a montré l'existence de plusieurs types de transformation suivant les cycles thermiques imposés à l'échantillon. Le seul type qui sera envisagé ici correspond à une vitesse de refroidissement égale ou supérieure à 2°/mn, pour lequel on a toujours observé en analyse thermique différentielle (A. T. D.) au réchauffement, deux transformations endothermiques : B ($\gamma \rightarrow \beta$) à 240°K et C ($\beta \rightarrow \alpha$) à 293°K.

On a déjà signalé qu'en A. E. D. [3], après ce même type de refroidissement, on obtenait parfois un diagramme différent pour lequel il n'existe au réchauffement, qu'un seul pic endothermique que nous avons appelé K.

Cette transformation est observée au-delà de 240°K seulement lorsque la transformation B n'a pas eu lieu à sa température habituelle et elle est alors très souvent suivie d'une déshydratation du sel, fortement endothermique. Pour les expériences d'A. E. D., un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure est établi à l'intérieur de l'enceinte calorimétrique. On pouvait donc se demander si, par suite de la plus ou moins bonne étanchéité des containers, la non apparition de la forme β à 240°K et l'existence de cette transformation n'étaient pas liées au vide. Des expériences complémentaires, en A. T. D. sous pression réduite, ont effectivement montré des anomalies dans le même domaine de température.

Cas des deux transformations B *et* C. — Sur un ensemble de huit expériences où ce sont les deux transformations B et C qui ont lieu, on a obtenu, pour les surfaces des pics rapportées à 1 g :

$$B: \ 52,2 \pm 1,1 \text{ cm}^2; \qquad C: \ 20,8 \pm 0,6 \text{ cm}^2.$$

Il est d'autre part intéressant de remarquer qu'en faisant, pour chacune des expériences, la somme des aires relatives aux transformations B et C, on obtient pour elle une dispersion plus faible que pour chaque pic séparément

$$B + C: \ 71,3 \pm 0,7 \text{ cm}^2.$$

Cas de la transformation unique K. — Il apparaît à l'examen des résultats obtenus pour ce pic que ni sa température de début, variant de 253 à 270°K environ, ni sa surface ne sont bien reproductibles. Cependant, on a constaté que la surface de K est tout à fait comparable à celle de B + C pour les expériences correspondant aux valeurs les plus basses du début du pic mais elle est un peu plus importante, l'écart pouvant atteindre 10 %, lorsqu'il débute plus tard. Ces constatations nous conduisent à lier la transformation K à un passage direct $\gamma \rightarrow \alpha$ qui serait favorisé par le vide.

Mesure des chaleurs de transformation. — Pour contrôler les réponses de l'appareil, l'idéal aurait été de pouvoir effectuer la mesure d'une chaleur de transformation bien connue d'un autre sel minéral, dans le même domaine de température. N'ayant pas trouvé un tel élément de comparaison, à défaut, nous avons utilisé la chaleur de fusion du mercure.

Un certain nombre d'expériences ont été effectuées, portant sur des masses variant dans un rapport de 2 à 5 et pour deux vitesses de chauffage différentes. Nous avons pu ainsi établir que la quantité de produit n'intervient pas sur les résultats, tout au moins dans les limites où nous avons travaillé mais que, par contre, la vitesse de chauffage semble apparemment avoir une influence. En réalité, c'est probablement davantage la plus ou moins grande rapidité du phénomène thermique qui intervient que la vitesse de chauffage elle-même. Dans le cas d'un phénomène thermique rapide comme celui de la fusion d'un métal les deux effets sont liés mais on a pu observer par ailleurs que dans le cas d'un phénomène naturellement peu rapide, la vitesse de chauffage n'intervient pas de façon sensible.

Pour le pic de fusion du mercure, sur un ensemble de six à sept expériences pour chacune des deux vitesses de chauffage, la surface rapportée à l'unité de masse est mesurée avec une dispersion de ± 1,5 % autour de la valeur moyenne. Or l'écart observé entre les valeurs moyennes obtenues pour les deux séries est de l'ordre de 3 %, donc décelable à la précision des expériences.

En utilisant l'étalonnage absolu de l'appareil, on obtient alors pour la chaleur de fusion du mercure :

2,90 cal/g pour la vitesse de 2,5°/mn;

3,00 cal/g pour la vitesse de 1,25°/mn

tandis que la valeur habituellement admise est 2,82 cal/g [(4), (5)]. L'écart est donc de 3 % pour la vitesse la plus rapide mais de 6 % pour l'effet thermique le plus lent.

Pour les transformations du nitrate de cobalt, on ne constate aucune différence entre les surfaces en fonction de la vitesse de chauffage. Cela est vraisemblablement lié au fait de l'étalement de l'effet thermique beaucoup plus important que pour la fusion d'un métal.

Si l'on admet un étalonnage relatif par rapport aux résultats obtenus pour le mercure, on est naturellement conduit à choisir comme correspondance (cal/cm^2) la valeur calculée à partir du pic de fusion pour la vitesse la plus lente. Dans ces conditions, on obtient pour les chaleurs de transformation du nitrate de cobalt :

Transformation B ($\gamma \rightarrow \beta$) : 6,0 cal/g à 240°K;

Transformation C ($\beta \rightarrow \alpha$) : 2,4 cal/g à 293°K.

Si l'on admet l'étalonnage absolu de l'appareil, les chaleurs de transformation sont respectivement, pour B et C, 6,4 et 2,6 cal/g.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) E. Bonjour, J. Pierre, S. Agagliate, P. Bertrand, J. Faivre et R. Lagnier, Rapport C. E. A. n° 3181, 1967.

(2) P. Pouillen, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.

(3) P. Pouillen et J. Saurel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1627.

(4) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, V, 1962, p. 470.

(5) *Handbook of Chemistry and Physics*, 44e éd., 1962-1963, p. 2407.

(*Laboratoire de Thermodynamique,*
Faculté des Sciences,
34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude viscosimétrique de bases azaaromatiques en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **Roger Meyer** et Mme **Monique Meyer**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous indiquons les résultats des mesures de coefficients de viscosité des mélanges : pyridine-tétrachlorure de carbone à 12 et 25°C; et du système thiazole-tétrachlorure de carbone à 25°C. Différentes relations sont utilisées pour exprimer la viscosité des mélanges binaires, elles mettent en évidence une interaction moléculaire entre les bases hétérocycliques et le solvant.

L'appareillage employé pour la mesure des viscosités est identique à celui décrit dans un article précédent ([1]), il nous permet de mesurer la viscosité dynamique des produits purs avec une précision de l'ordre de $\pm$ 0,2 % et celle des solutions avec une précision de $\pm$ 0,5 %.

Les produits utilisés sont soigneusement purifiés suivant les méthodes classiques ([2]), leur degré de pureté est vérifié par l'analyse cryométrique des courbes temps-température ([3]).

Résultats et discussion. — Parmi les nombreuses relations plus ou moins empiriques proposées ces dernières années pour rendre compte de la viscosité des mélanges binaires, nous avons appliqué les quatre qui nous paraissaient les plus représentatives.

La relation la plus simple définit une viscosité d'excès par analogie aux grandeurs thermodynamiques :

$$\eta^E = \eta_S - X_1\eta_1 - X_2\eta_2, \quad (1)$$

où η_S, viscosité de la solution; η_1, η_2, les viscosités et X_1, X_2, les fractions molaires des deux constituants.

Grunberg et Nissan ([4]) proposent une relation déduite de l'équation de Eyring et coll. ([5]) :

$$\log_{10}\eta_S = X_1 \log_{10}\eta_1 + X_2 \log_{10}\eta_2 + X_1 X_2 \frac{d}{2,3}, \quad (2)$$

où d est un paramètre qui rend compte des interactions moléculaires entre les deux constituants.

Mato et Hernandez ([6]) ont récemment modifié l'expression de Tamura et Kurata ([7]) :

$$\eta_S = \eta_1\rho_1^2 + \eta_2\rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2\eta_{AB}, \quad (3)$$

où ρ_1 et ρ_2 représentent les fractions volumiques des deux constituants, et η_{AB} le coefficient d'interaction ou de viscosité mutuelle.

Enfin, nous avons appliqué la relation d'Ubbelohde et coll. ([8]) :

$$\eta_S = X_1^2\eta_1 + X_2^2\eta_2 + 2X_1X_2\eta_{12}, \quad (4)$$

le paramètre η_{12} caractérise l'interaction entre les constituants.

SYSTÈMES PYRIDINE-CCl_4. — Les résultats sont résumés dans les tableaux I et II, où X_1 est la fraction molaire de la base et η_S la viscosité mesurée en centipoises.

TABLEAU I.

Système pyridine-CCl_4 *à* 12°C.

X_1.	η_S.	η^E.	$\frac{d}{2,3}$.	η_{AB}.	η_{12}.
0........	0,9935	0	0	0	0
0,1935...	1,1331	0,129	0,337	1,483	1,434
0,2647...	1,1529	0,145	0,300	1,423	1,393
0,3243...	1,1687	0,157	0,287	1,387	1,380
0,4119...	1,1844	0,168	0,276	1,387	1,368
0,5137...	1,1885	1,167	0,264	1,377	1,355
0,6659...	1,1789	0,149	0,265	1,339	1,356
0,75.....	1,1616	0,127	0,270	1,332	1,360
0,80.....	1,1497	0,113	0,281	1,31	1,373
0,8571...	1,1246	0,085	0,278	1,305	1,366
0,923....	1,093	0,049	0,284	1,295	1,369
1........	1,0476	0	0	0	0

TABLEAU II.

Système pyridine-CCl_4 *à* 25°C.

X_1.	η_S.	η^E.	$\frac{d}{2,3}$.	η_{AB}.	η_{12}.
0........	0,904	0	0	0	0
0,1935...	0,9327	0,0327	0,099	1,00	1,0
0,2647...	0,9443	0,0458	0,111	1,02	1,011
0,3243...	0,9575	0,060	0,129	1,023	1,031
0,4119...	0,9652	0,0698	0,134	1,030	1,037
0,5089...	0,9657	0,072	0,135	1,073	1,038
0,5137...	0,966	0,072	0,136	1,068	1,039
0,6659...	0,959	0,0689	0,145	1,035	1,048
0,7034...	0,9518	0,0625	0,141	1,037	1,043
0,75.....	0,943	0,05468	0,138	1,0	1,039
0,80.....	0,9449	0,0576	0,171	1,025	1,073
0,857....	0,9188	0,0327	0,128	0,993	1,027
0,923....	0,9081	0,02339	0,159	0,99	1,058
1........	0,8831	0	0	0	0

Les viscosités d'excès sont positives, l'écart à l'idéalité est maximal pour un mélange pratiquement équimoléculaire. Les mesures effectuées à 12 et 25°C montrent que l'intensité des viscosités d'excès diminue avec l'élévation de la température. Ces résultats confirment l'hypothèse de Sharpe et Walker [9] d'une interaction importante pouvant aboutir à la formation d'un complexe 1-1 du type transfert de charge $C_5H_5N : \ldots ClCCl_3$.

L'étude du diagramme de phases de ce système, nous a permis de vérifier l'existence à l'état solide d'un composé stable ayant un point de fusion congruent [10] dont la composition correspond à deux molécules

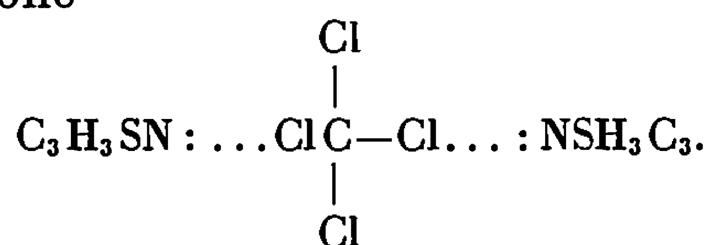
TABLEAU III.

Système thiazole-CCl_4 *à* 25°C.

X_1.	η_S.	η^E.	$\frac{d}{2,3}$.	η_{AB}.	η_{12}.
0........	0,904	0	0	0	0
0,9315...	1,0062	0,006	0,0427	1,00	1,00
0,8719...	1,0014	0,0179	0,070	1,022	1,032
0,8194...	1,0114	0,0234	0,069	1,140	1,032
0,773....	1,0104	0,0268	0,069	–	–
0,689....	1,0072	0,0329	0,069	1,028	1,031
0,592....	0,994	0,030	0,0568	1,026	1,030
0,4861...	0,9809	0,0279	0,052	1,018	1,016
0,352....	0,956	0,017	0,036	1,017	1,010
0,2899...	0,9459	0,0134	0,032	1,002	0,991
0,2139...	0,933	0,0085	0,025	1,00	0,980
0,2065...	0,9327	0,009	0,028	0,996	0,981
0,1198...	0,9186	0,004	0,020	1,00	0,973
1........	1,0075	0	0	0	0

de tétrachlorure de carbone pour une molécule de pyridine et non pas comme l'avaient signalé certains auteurs ([11]), à un mélange équimoléculaire.

SYSTÈME THIAZOLE-CCl_4. — Les résultats indiqués dans le tableau III sont comparables à ceux des systèmes précédents avec un coefficient d'interaction moins important, ce qui est logique puisque la molécule de thiazole est moins basique que la molécule de pyridine. Les écarts à l'idéalité positifs peuvent traduire l'existence d'interactions importantes entre les deux constituants, interactions aboutissant à la formation d'un complexe intermoléculaire entre deux molécules de thiazole et une de tétrachlorure de carbone



(*) Séance du 27 mai 1968.

(1) R. MEYER et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4465.

(2) A. WEISSBERGER, *Organic Solvant.*

(3) J. TIMMERMANS, *Physico-chemical constants of pure organic compound*, II, Elsevier Inc., New-York, 1965.

(4) L. GRUNBERG, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 1293.

(5) R. H. EWELL et H. EYRING, *J. Chem. phys.*, 5, 1937, p. 726.

(6) F. MATO et J.-L. HERNANDEZ, *Annales de Fisica y Quimica*, 63 B, 1967, p. 13.

(7) M. TAMURA et M. KURATA, *Bull. Soc. chem. Japan*, 25, 1952, p. 32.

(8) J. HUND, MAC LAUGHIN et A. R. UBBELHODE, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 328.

(9) A. N. SHARPE et S. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2974.

(10) R. MEYER et J. METZGER (à paraître).

(11) A. W. DAVIDSON, A. VANDER-WERF et L. G. BOATRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3045.

(*Laboratoire de Structure et Réactivité en série hétérocyclique, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude des phénomènes d'interface métal-solution d'électrodes polarisées ; la polaromicrotribométrie. Description de la méthode.* Note (*) de MM. Jean-Marie Cesbron, Robert Courtel, Jacques Émile Dubois, Michel Herlem et Pierre Camille Lacaze, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

On propose une approche physique nouvelle de l'étude des phénomènes électrochimiques à l'interface métal-solution. Cette méthode qui est basée sur la mesure continue d'un coefficient de frottement — caractéristique de la surface d'électrode — a conduit à la construction d'un polaromicrotribomètre. L'appareil décrit permet d'enregistrer simultanément les courbes de polarisation courant-potentiel et la courbe de variation du coefficient de frottement de la surface de l'électrode.

La mesure du coefficient de frottement sur une surface métallique permet dans certains cas de mettre en évidence la présence de films ou de couches adsorbées et de déterminer leur état d'organisation [(1) à (4)].

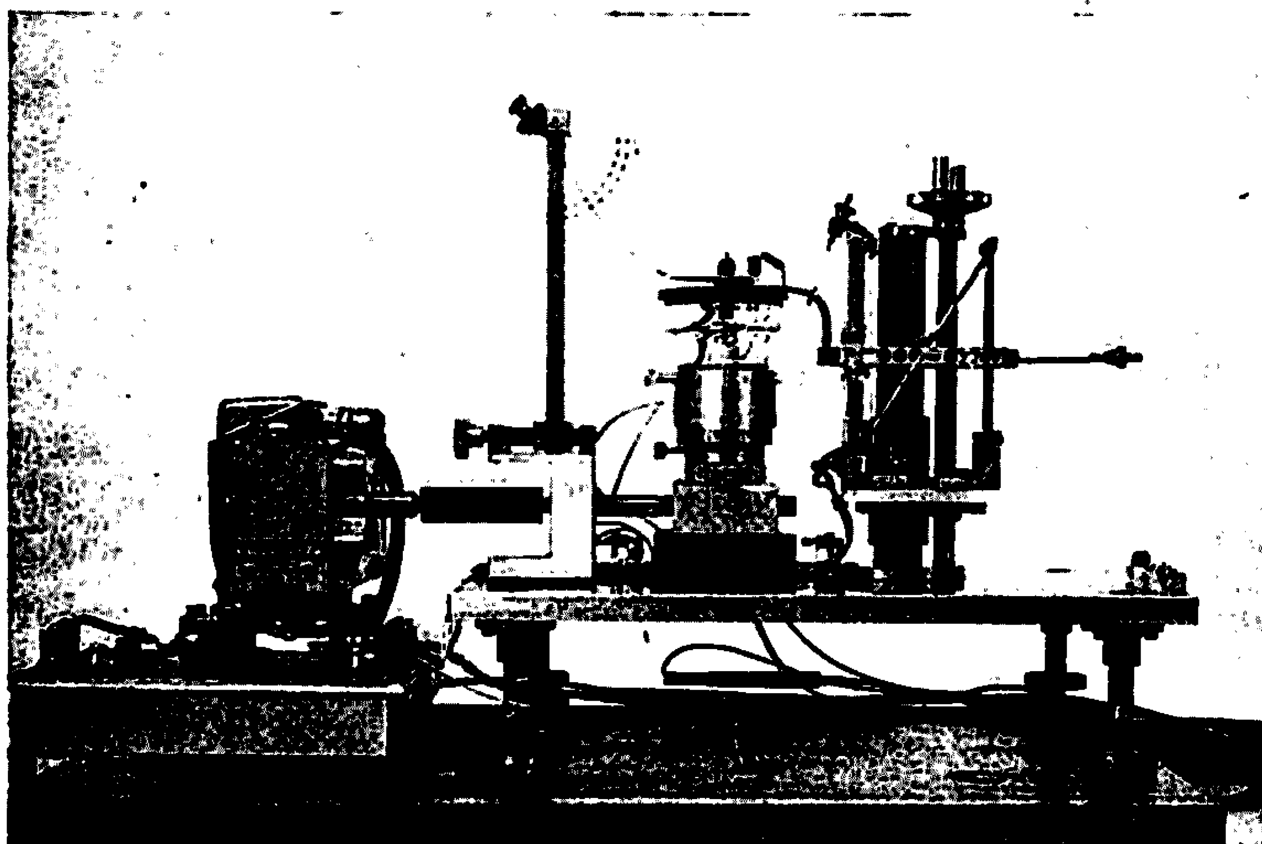


Fig. 1. — Vue d'ensemble du polaromicrotribomètre.

L'emploi de cette méthode purement physique a été envisagé afin d'apporter des renseignements nouveaux sur l'état superficiel d'une électrode solide.

Elle est d'une mise en œuvre facile et d'une application très générale; ses résultats sont à rapprocher de ceux que l'on obtient à l'aide de méthodes purement électrochimiques (courbes capacité-potentiel, intensité-potentiel, courbes galvanostatiques, etc.) et de méthodes physiques récentes comme l'ellipsométrie (5).

Description de l'appareil de mesure et principe de fonctionnement. — Le microtribomètre (*fig.* 1), du type I.S.M.C.M.-C. N. R. S., décrit par ailleurs ([6]), a été spécialement adapté à la mesure du frottement dans une cellule électrolytique. Il permet d'étudier le frottement créé par le déplacement à faible vitesse (8 μ/s) d'un frotteur soumis à l'action d'une charge peu élevée (0,5 à 10 g). Ce frotteur est constitué d'une tige cylindrique de « pyrex » (diamètre : 1,2 mm), dont l'extrémité en contact avec la surface métallique est une calotte sphérique de rayon 2,5 mm.

La cellule d'électrolyse correspond au schéma de la figure 2. La surface métallique étudiée est une électrode à disque de 5 mm de diamètre, dont on contrôle le potentiel à l'aide d'un montage potentiostatique à trois élec-

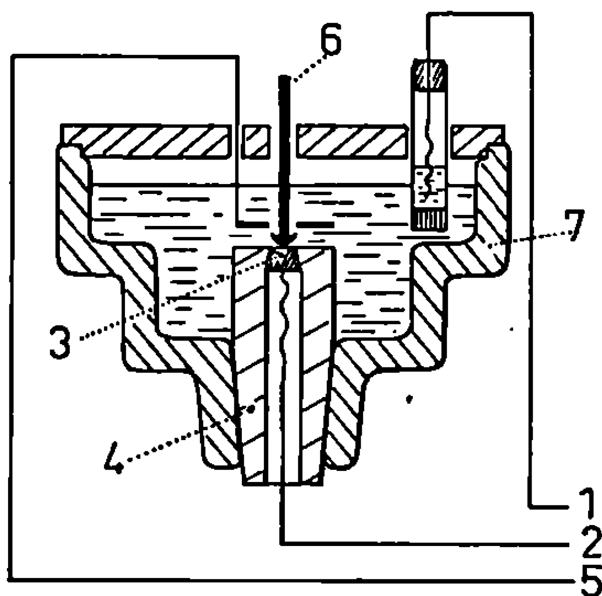


Fig. 2. — Cellule d'électrolyse. 1, électrode de comparaison Ag-Ag^{+}.10^{-2} M; 2, électrode contrôlée; 3, métal étudié (Au); 4, support P. T. F. E.; 5, électrode auxiliaire de platine; 6, frotteur « pyrex »; 7, cuve « pyrex ».

trodes. L'électrode de référence est du type Ag/Ag^{+} 10^{-2} M, l'électrode auxiliaire est un fil de platine disposé en spirale autour de l'électrode à disque.

Courbes potentiel-frottement. — L'exemple étudié est celui d'une électrode d'or polycristalline plongée dans un solution d'acide perchlorique molaire. L'électrode est préalablement soumise à un polissage mécanique (papier carborundum 600, alumine 1 H, 3 H, 12 H et 24 H, puis pendant 1 mn à un polissage anodique (densité de courant 2,5 A/cm², bain de cyanure de potassium 70 g/l et de tartrate de sodium et de potassium 15 g/l).

Un barbotage d'azote U est effectué dans la solution étudiée, en même temps que l'on fait subir à l'électrode plusieurs cycles de polarisation entre 1,8 et — 0,2 V/E. N. H., en la maintenant aux potentiels limites pendant 1 mn.

Pendant la mesure, le barbotage est supprimé et une atmosphère d'azote est maintenue au-dessus de la solution.

Dans ces conditions, la courbe potentiel-frottement (*fig.* 3) enregistrée en effectuant un balayage de potentiel à la vitesse de 166 mV/mn et à partir de la valeur de 0,5 V, comporte trois domaines distincts :

de 0,5 à 1,28 V le coefficient de frottement f est constant;

de 1,28 à 1,32 V (intervalle AB), *f* croît rapidement de 0,1 à 0,7.

Au-delà du point B, un phénomène de « stick-slip » apparaît correspondant à une valeur de *f* élevée.

La reproductibilité de la mesure permet de déterminer la position des points A et B à $\pm$ 0,03 V.

La forte variation de *f* observée dans l'intervalle AB est due à une modification importante de la surface, qui est à rapprocher de la formation de l'oxyde Au_2O_3 à partir de 1,25 V ([7]).

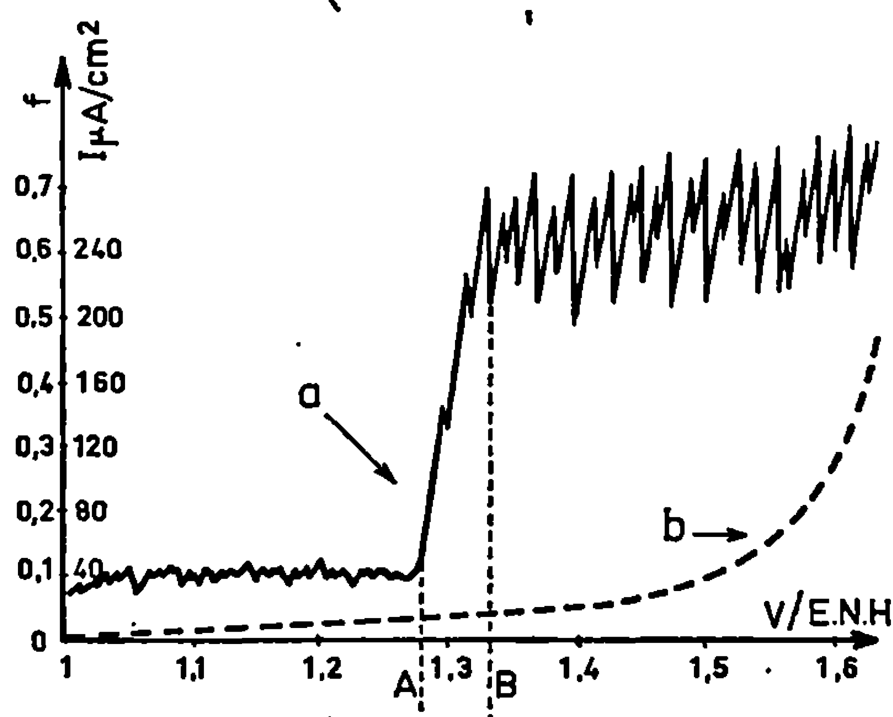


Fig. 3. — Courbes frottement-potentiel (*a*) et intensité-potentiel (*b*). Solution $HClO_4$ 1 N, électrode d'or polycristalline. Vitesse de balayage du potentiel : 2,7 mV/s; charge du frotteur : 5 g; vitesse de déplacement : 8 μ/s.

La forme de courbe décrite est générale et est obtenue avec d'autres électrolytes et d'autres métaux d'électrodes; seules les valeurs de potentiel pour lesquelles se produisent les variations de *f* sont différentes et sont caractéristiques du milieu et du métal de l'électrode.

D'autres expériences sont actuellement en cours afin de préciser la relation frottement-couches superficielles.

(*) Séance du 27 mai 1968.

([1]) J. LANGMUIR, *Trans. Farad. Soc.*, 15, 1920, p. 62.
([2]) H. DEVAUX, *J. Phys. Rad.*, 5, 1924, p. 84.
([3]) J. J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 843.
([4]) W. A. ZISMAN, *Friction and Wear* (R. Davies), 1957, p. 110.
([5]) A. K. N. REDDY, M. GENSHAW et J'O. M. BOCKRIS, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 1964, p. 406.
([6]) M. BARQUINS, M. KENNEL et R. COURTEL, *Wear*, 11, 1968, p. 87.
([7]) H. A. LAITINEN et M. S. CHAO, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 726.

(*Centre Technique de l'Analyse des surfaces de frottement,*
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Laboratoire de Chimie organique physique,*
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Dérive du potentiel de l'électrode de verre en présence d'ions issus d'oxydes vitrescibles.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Adloff, Guy Goldstein** et **Jean-Paul Schwing**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Le potentiel d'une électrode de verre plongée dans une solution tamponnée et environ M/2 en tungstate, molybdate, vanadate, arséniate, phosphate, borate, arsénite ou Al^{3+} subit, en fonction du temps, une dérive, particulièrement importante dans le cas des solutions tungstiques et molybdiques. On étudie la cinétique de ces phénomènes et l'on propose une hypothèse unique pour rendre compte de l'ensemble des résultats.

Notre attention a été attirée sur la dégradation de l'électrode de verre par certains anions lors de l'étude des solutions molybdiques ([1]), vanadiques et tungstiques ([2]). Certains constructeurs tel Philips ([3]) signalent que les tampons aux phosphates et aux borates attaquent l'électrode de verre et plusieurs auteurs [([4]) à ([8])] ayant étudié certaines des solutions précédentes mentionnent des difficultés analogues.

Pour rendre compte de ces phénomènes nous proposons une hypothèse très simple consistant à admettre que certains cations tels Al^{3+} ou, dans les oxyanions correspondants, B^{3+}, As^{3+}, P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}, Mo^{6+} et W^{6+} sont susceptibles, dès la température ordinaire, de se substituer aux cations Si^{4+} dans les tétraèdres SiO_4 formant le squelette silicique d'un verre. Cette hypothèse est vérifiée par l'ensemble des expériences que nous avons faites pour l'étayer et dont nous rendons compte ci-dessous.

La stabilité du potentiel des électrodes de verre utilisées a été vérifiée à mieux que 0,02 pH près, pendant une durée de 20 h environ dans les tampons suivants : (*a*) diéthylbarbiturate de Na + HCl (pH : 8,30); (*b*) phtalate acide de potassium (pH 4,00); (*c*) HCl + NaCl (pH 2,00).

Une électrode de verre, en « Corning 015 », ainsi contrôlée, est introduite dans des solutions environ M/2 en Al^{3+} ou M/2 en borate, arsénite, phosphate, arséniate, vanadate, molybdate ou tungstate de sodium. Le pH de ces solutions est ajusté à la valeur indiquée sur la figure 1, soit à l'aide du tampon au diéthylbarbiturate, soit à l'aide d'acide chlorhydrique. La valeur Δ pH de la dérive apparente du pH (*fig.* 1) est définie par la relation

$$\Delta\, pH = pH_{mesuré} - pH_{réel}.$$

Une valeur négative de Δ pH signifie donc que le pH mesuré est trop bas, une valeur positive qu'il est trop élevé. Toutes les mesures ont été faites dans une zone de pH allant de 2,20 à 8,25 où, d'après les données de la littérature, l'électrode en verre « Corning 015 » ne présente ni erreur ou dérive acide, ni erreur ou dérive alcaline. Nous avons d'ailleurs vérifié directement ce fait en maintenant nos électrodes pendant une vingtaine d'heures dans les tampons (*a*), (*b*) et (*c*) mentionnés ci-dessus.

Dans tous les cas que nous avons étudiés (*fig.* 1) le sens de la dérive est en accord avec l'hypothèse de la substitution d'un cation étranger à Si^{4+} : si la charge du cation substituant est supérieure à 4 + (cas de W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, As^{5+}, P^{5+}) la dérive se fait vers les pH bas (la charge de l'électrode croît) alors que si cette charge est inférieure à 4^+ (cas de B^{3+}, As^{3+}, Al^{3+}) la dérive se fait vers les pH élevés (la charge de l'électrode décroît). Par ailleurs, les diamètres des cations mentionnés ci-dessus ([6]) sont tous très voisins de celui de Si^{4+} et, d'un point de vue géométrique, leur substitution à Si^{4+} ne paraît pas impossible.

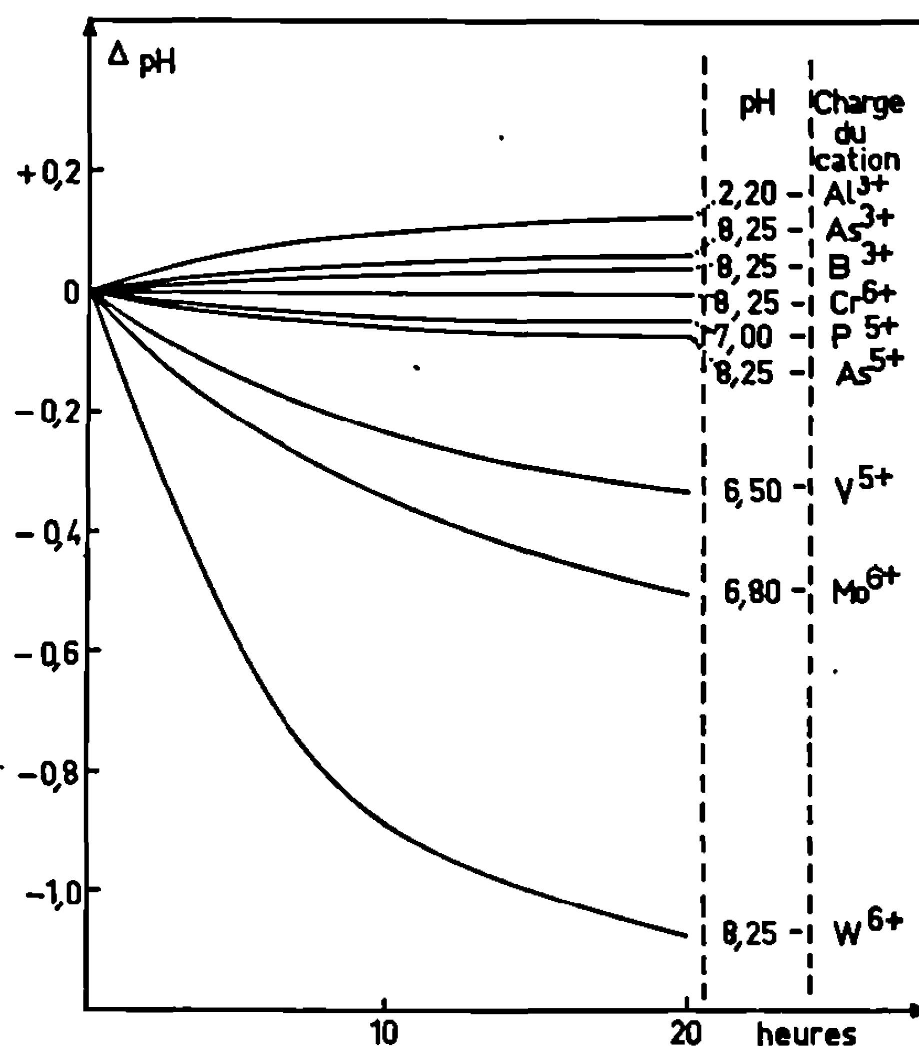


Fig. 1. — Dérive apparente du pH en fonction du temps pour une électrode en verre « Corning 015 » dans des solutions M/2 en tungstate, molybdate, vanadate, arséniate, phosphate, chromate, borate, arsénite de sodium ou M/2 en Al^{3+}. En regard de chaque courbe on indique le pH de la solution étudiée et la charge du cation responsable de la dérive.

Si l'hypothèse de la substitution d'un cation étranger à Si^{4+} est correcte on devrait pouvoir vérifier expérimentalement l'entrée de silicium en solution et la fixation du cation étranger sur l'électrode. Nous avons dosé par spectrophotométrie (*fig.* 2) la quantité de silicium entrée en solution et par radiométrie (*fig.* 3) la quantité de tungstène fixée sur l'électrode, la solution tungstique contenant dans ce cas du tungstène radioactif ^{185}W.

Les trois phénomènes, dérive apparente du pH, dissolution de SiO_2 et fixation de tungstène sur l'électrode sont rapides au début de l'immersion et deviennent très lents après 20 h environ (*fig.* 1, 2 et 3). Ces trois phénomènes paraissent donc liés comme le postule d'ailleurs notre hypothèse de la substitution de W^{6+} à Si^{4+} dans les tétraèdres SiO_4 formant le squelette silicique du verre.

Connaissant l'activité spécifique de la solution de Na_2WO_4 utilisée on peut calculer qu'après 20 h, 1 atome de tungstène s'est fixé sur l'électrode pour environ 6 atomes de silicium entrés en solution.

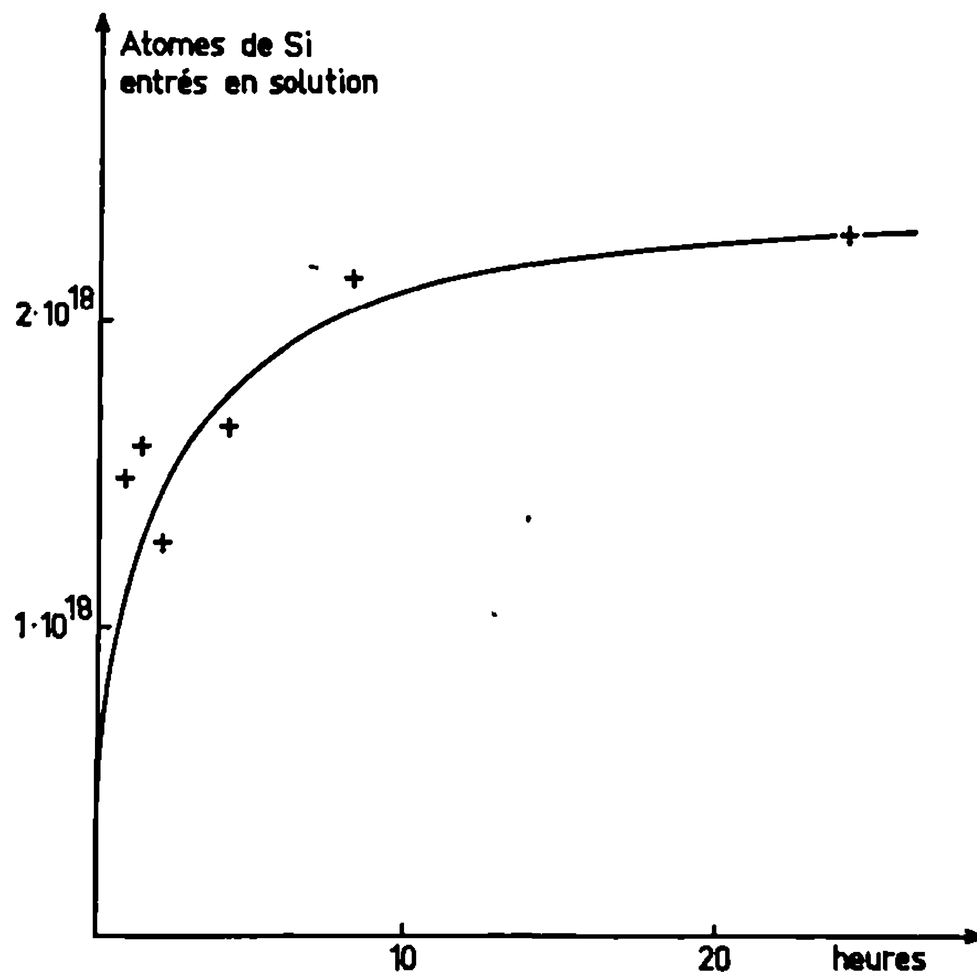


Fig. 2. — Perte en silicium d'une électrode en verre « Corning 015 » plongée dans une solution M/2 en Na_2WO_4.

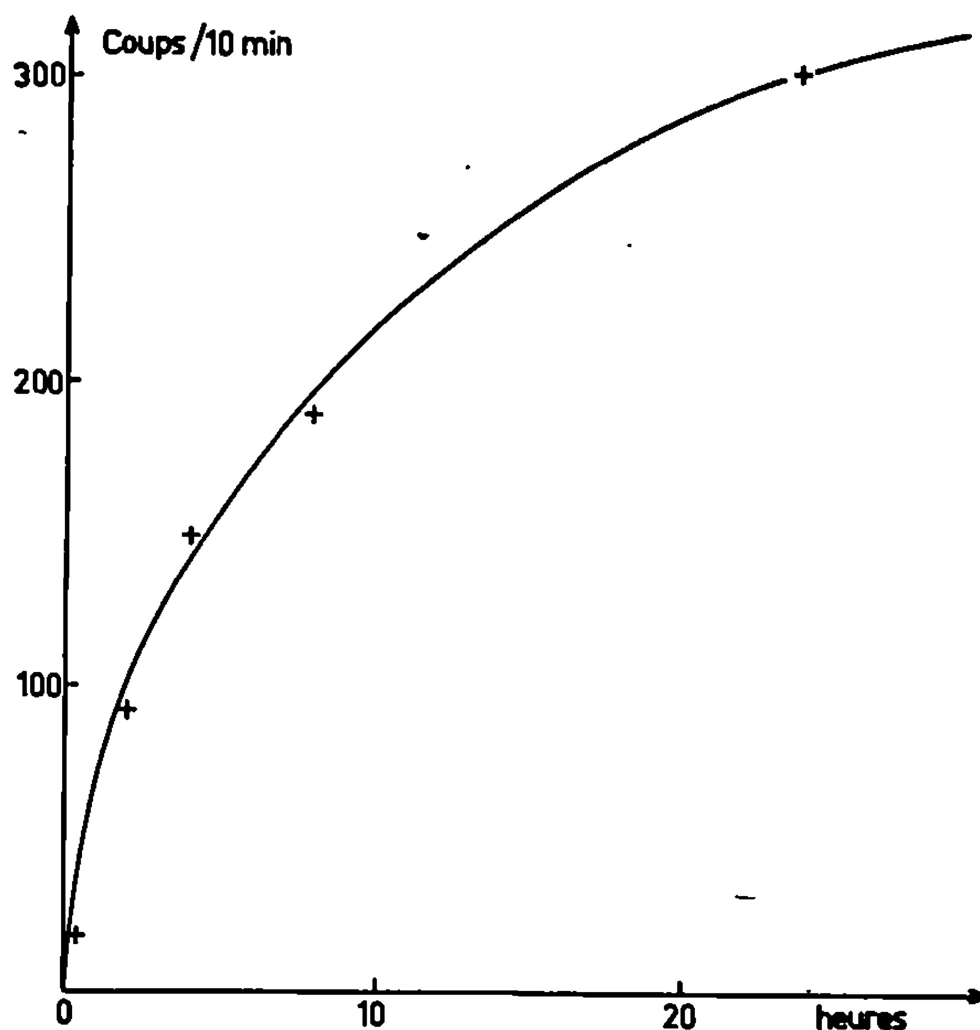


Fig. 3. — Activité d'une électrode en verre « Corning 015 » plongée dans une solution M/2 en Na_2WO_4 contenant $^{185}WO_4Na_2$.

On a également vérifié (²) que les solutions molybdiques et vanadiques provoquent une dissolution accélérée de SiO_2 et l'on a pu doser, par une méthode électrochimique (polarographie) la quantité de Mo fixée sur l'électrode (²).

Des essais effectués avec une solution M/4 de chromate de potassium, tamponnée à pH 8,25, n'ont conduit à aucune dérive bien que le cation Cr^{6+} présente un diamètre voisin de celui de Si^{4+}. Il est donc vraisemblable que la substitution n'a lieu que si une condition énergétique se trouve satisfaite, en sus de la condition géométrique; en effet, seuls ont donné lieu à une dérive les ions issus d'oxydes vitrescibles : le tableau des éléments conduisant à des oxydes vitrescibles a été donné récemment par Rawson [10]. Dans ce tableau figurent W, Mo, V, As, P, B, Al alors que Cr n'y figure pas.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) J. P. SCHWING, *J. Chim. Phys.*, 61, 1965, p. 508.
(2) G. GOLDSTEIN et J. P. SCHWING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 728.
(3) PHILIPS, *Notice d'emploi du pH-mètre* « PR 9400 ».
(4) Y. SASAKI, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 175.
(5) J. AVESTON, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 981.
(6) J. AVESTON, E. W. ANACKER et J. S. JOHNSON, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 735.
(7) R. S. SAXENA et M. L. MITTAL, *Acta Chem. Hung.*, 40, 1964, p. 109.
(8) R. S. SAXENA et O. P. SHARMA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, nos 1-3, 1964, p. 154.
(9) V. M. GOLDSCHMIDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, p. 660.
(10) H. RAWSON, *Inorganic Glass-forming systems*, Academic Press, 1967, p. 26.

(*Laboratoire de Chimie physique et d'Électroanalyse,*
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin*
et *Laboratoire de Chimie nucléaire, Centre de Recherches nucléaires,*
rue du Lœss, Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHOTOCHIMIE. — *Sur la photodimérisation des fluoro-9 chloro-9 et bromo-9 anthracènes.* Note (*) de MM. René Lapouyade, Henri Bouas-Laurent et Raymond Calas, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs décrivent le photodimère du fluoro-9 anthracène et comparent la photoréactivité du monomère à celle de ses isomères chloré et bromé.

Les photodimères des chloro-9 et bromo-9 anthracènes sont connus depuis longtemps [([1]), ([2]), ([3])]. On les obtient en solution dans divers solvants; mais la réaction n'est pas rapide, comparée à celle d'autres dérivés monomésosubstitués ([3]).

Cette faible photoréactivité relative peut s'expliquer en partie par la photolyse partielle de la liaison C-halogène au cours de l'irradiation [on a caractérisé respectivement HCl et HBr en solution éthérée ([3])] l'encombrement stérique en méso (obstacle à la soudure des deux noyaux anthracéniques) et l'effet d'atome lourd sur lequel nous reviendrons.

Dans le cas du fluoro-9 anthracène, l'influence des facteurs précédents devant être très atténuée, on pouvait s'attendre à une plus grande photoréactivité.

De plus, à l'état solide, le chloro-9 anthracène se photodimérise aisément ([4]) contrairement à son isomère bromé dont la structure cristalline n'est probablement pas favorable.

Nous avons examiné la photoréactivité en solution et à l'état solide du fluoro-9 anthracène comparativement à celle des dérivés chloré et bromé.

Résultats. — Un échantillon de fluoro-9 anthracène F 102-103°, qui nous a été envoyé par le Professeur J. Rigaudy ([5]), donne naissance par irradiation dans l'éther à un photodimère blanc, très peu soluble dans les divers solvants organiques, F_{inst} (déc.) : 320-330° (bloc Maquenne); F (déc.) 275° (microscope à platine chauffante Kofler).

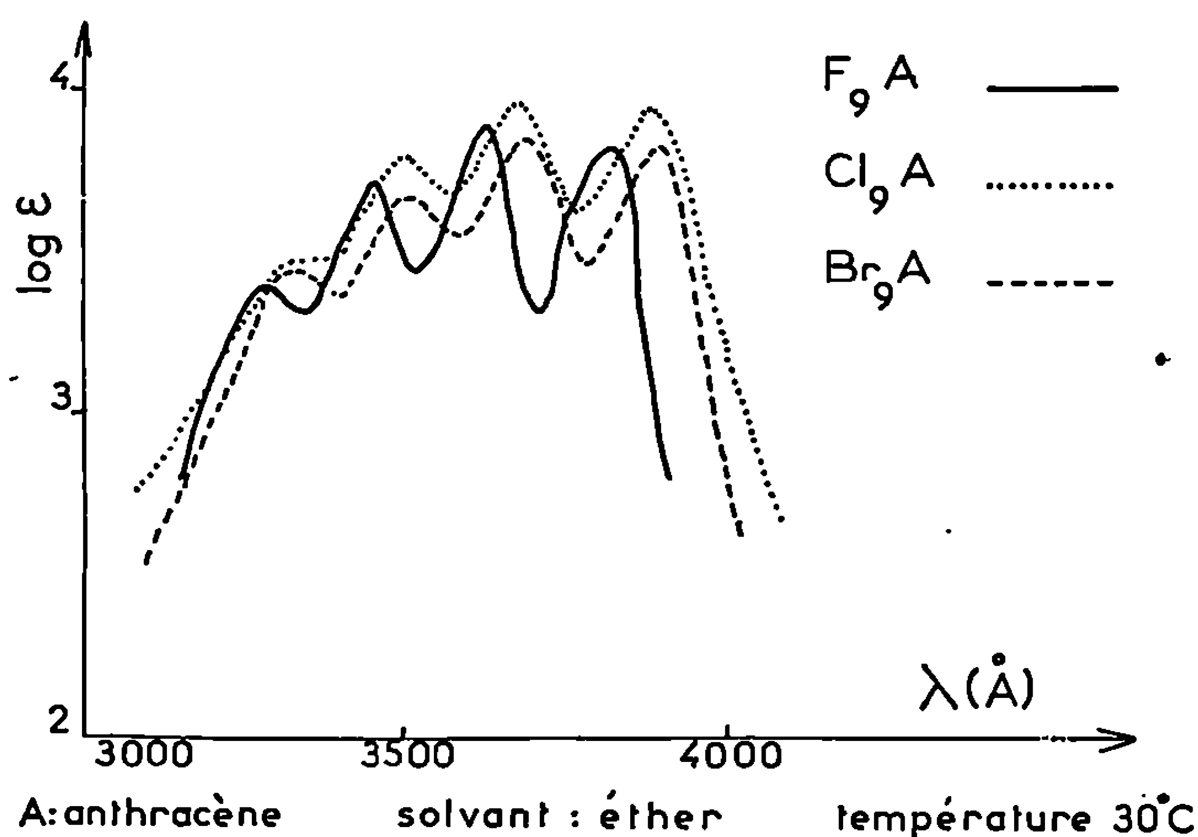
Il est caractérisé par l'analyse $(C_{14}H_9F)_2$ (calculé %, C 85,69; H 4,62; F 9,68; trouvé %, C 85,19; H 4,58; F 9,59), le spectre infrarouge en KBr 1 % (bandes à 6,77, 6,82 et 6,90 μ), le spectre de masse (pic moléculaire à *m/e* : 392) et la décomposition thermique (78 mg de photodimère conduisent à 56 mg de monomère).

On a comparé les rendements chimiques en photodimères de trois dérivés halogénés, traités dans les mêmes conditions : dans une fiole conique en pyrex de 100 cm³, on place une solution de 10 cm³ à concentration de $7,5.10^{-2}$ mole.l^{-1} dans l'éther dégazé; la température est maintenue

à environ 30°. Après 1 h d'irradiation (lampe haute pression 125 W) on essore le dimère qui a précipité; le filtrat, chromatographié, permet de recueillir une deuxième fraction qu'on joint à la première. Les rendements en photodimères sont les suivants :

— fluoro-9 anthracène : 57 %;
— chloro-9 anthracène : 26 %;
— bromo-9 anthracène : 7 %.

Le fluoro-9 anthracène, soigneusement chromatographié sur alumine, est jaune pâle et fluoresce intensément en bleu violet (lampe de Wood) ([5]). Dans nos conditions (irradiation sous argon de la poudre microcristalline



obtenue par cristallisation lente dans le pentane) il ne se dimérise pas à l'état solide.

Discussion. — 1° *État solide.* — L'absence de photodimérisation est conforme à ce que l'on pouvait attendre d'une réaction topochimique d'après notre précédente étude sur une série de dérivés anthracéniques ([4]) : l'atome de fluor n'est pas assez gros pour changer la forme ellipsoïdale de la molécule d'anthracène et doit, comme lui, cristalliser en réseau de type A, où les molécules sont trop inclinées par rapport à l'axe et trop distantes les unes des autres pour donner lieu à la photodimérisation. Au contraire, le chlore, plus volumineux (tout comme CN et CH_3) doit transformer la forme moléculaire et entraîner une cristallisation en réseaux de type B où le parallélisme et la faible distance entre les molécules (< 4 Å) sont favorables à la photodimérisation. Les raisons pour lesquelles le bromo-9 anthracène n'est pas transformé en dimère dans ces conditions ne nous apparaissent pas clairement pour le moment.

Certains auteurs ont caractérisé plusieurs formes cristallines pour divers dérivés anthracéniques, obtenues le plus souvent par recristalli-

sation rapide ([6a]), sublimation [([7]), ([8])], cristallisation après fusion ([9]) ou fusion de zone ([6b]). Dans ces conditions, il n'est pas impossible qu'on observe des résultats différents des nôtres.

2° *Solution.* — Si l'on compare les spectres d'absorption des trois composés de départ (*fig.*) au-dessus de 320 nm, on constate que le fluoro-9 anthracène absorbe moins d'énergie que les autres isomères (le spectre d'émission de la lampe, outre le fond continu, présente deux bandes fortes à 360-370 nm et 400-410 nm). C'est le composé qui absorbe le moins d'énergie qui se dimérise le plus vite.

La différence de vitesse observée peut donc être attribuée en grande partie aux facteurs suivants :

a. l'effet stérique, favorable au fluoro-9 anthracène : rayons de van der Waals (Å) : F 1,35; Cl 1,80; Br 1,95 ([10]);

b. l'effet électronique : la vitesse augmente avec la densité électronique et la dissymétrie de charge en méso ([11]). Dans le benzène, à l'état fondamental, le fluor paraît drainer moins fortement vers lui les électrons que les autres halogènes (σ_p de Hammett : fluorobenzène, + 0,06; chlorobenzène, + 0,23; bromobenzène, + 0,23); par ailleurs, les dérivés fluorés favorisent les attaques électrophiles en para relativement aux dérivés chlorés et bromés ([12]). Si ces données peuvent être transposées à l'anthracène, le fluor est probablement l'halogène le plus favorable à la cycloaddition en méso, bien que nous manquions de données sur la comparaison des dissymétries de charge;

c. la durée de vie dans l'état excité singulet : l'effet d'atome lourd favorise le passage à l'état triplet ([13]) qui doit ralentir très fortement la photodimérisation [([14]), ([15])]. T. M. Vember et coll. ([16]) ont déterminé les durées de vie de l'état singulet en solvant désoxygéné des composés suivants : $\tau_0 \times 10^9$ s : anthracène, 5,3; chloro-9 anthracène, 2,7; bromo-9 anthracène, 1,1.

En résumé, en l'absence d'une analyse cinétique détaillée ([14]) tenant compte notamment de la durée de vie de l'excimère ([17]), les facteurs stérique, électronique et spectroscopique nous paraissent avantager largement, pour la photodimérisation, le fluoro-9 anthracène par rapport à ses isomères chloré et bromé.

De plus, ce nouveau photodimère doit posséder la structure « trans » comme les autres photodimères monomésosubstitués ([18]), un seul composé de ce type, de structure *cis*, ayant été mis en évidence à ce jour par deux d'entre nous ([10]).

(*) Séance du 20 mai 1968.

([1]) R. LALANDE et R. CALAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 766.
([2]) O. FISCHER et H. ZIEGLER, *J. prakt. Chem.*, 86, 1912, p. 289.
([3]) H. BOUAS-LAURENT, *Thèse*, Bordeaux, 1964, p. 47-50.

([4]) H. BOUAS-LAURENT, R. LAPOUYADE et J.-G. FAUGÈRE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 506.

([5]) J. RIGAUDY et J. BARCELO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4799.

([6]) E. A. CHANDROSS et J. FERGUSON, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966; (*a*) p. 3554; (*b*) p. 3564.

([7]) B. STEVENS et coll., *Photochem. and Photob.*, 4, 1965, p. 603.

([8]) H. KUWANO et M. KONDO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, p. 2779.

([9]) D. P. CRAIG et P. SARTI-FANTONI, *Chem. Comm.*, 1966, p. 742.

([10]) L. PAULING, *Nature of the chemical bond*, 2e éd., Cornell University Press, New-York, 1945, p. 189.

([11]) H. BOUAS-LAURENT et CL. LEIBOVICI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1847.

([12]) R. O. C. NORMAN et R. TAYLOR, *Electrophilic Substitution in benzenoïd compounds*. Elsevier, 1965, p. 73.

([13]) N. J. TURRO, *Molecular photochemistry*, Benjamin, 1965, p. 57.

([14]) E. J. BOWEN, *Advances in Photochemistry*, Interscience Publishers, 1, 1963, p. 23.

([15]) H. L. J. BÄCKSTRÖM et K. SANDROS, *Acta chem. Scand.*, 1958, p. 823; J. SALTIEL, *Survey of Progress in Chemistry*, Academic Press, 1964, vol. 2, p. 320.

([16]) T. M. VEMBER, L. A. KIYANSKAYA et A. S. CHERKASOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (4), 1963, p. 2342-2347.

([17]) J. S. BRADSHAW, N. B. NIELSEN et D. P. REES, *J. org. Chem.*, 33, 1968, p. 259.

([18]) R. CALAS, R. LALANDE et P. MAURET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 148. Dans un article récent (*J. org. Chem.*, 33, 1968, p. 254) D. E. Applequist et coll. annoncent la publication prochaine de nouveaux résultats sur la structure *trans* des dimères des monohalogéno-9 anthracènes.

([19]) H. BOUAS-LAURENT, R. CALAS et R. LALANDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1020.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Repliement des chaînes macromoléculaires et gonflement de l'édifice lamellaire des polyoxyéthylènes cristallisés en présence d'un de leurs oligomères.* Note (*) de MM. Bernard Gilg et Antoine Skoulios, transmise par M. Georges Champetier.

On a récemment examiné, au moyen de la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg, un polyoxyéthylèneglycol de masse moléculaire $M_n = 9\,500$ (échantillon H 10000, fourni par les Établissements Hoechst), cristallisé à 30°C en présence de quantités croissantes d'un de ses oligomères liquides (fraction F 200, fournie par les Établissements Fluka) [1]. On a montré que l'espacement de l'édifice lamellaire diminue rapidement lorsque la teneur en F 200 augmente : il passe de façon continue de la valeur de 200 Å qui caractérise le polymère pur, à des valeurs voisines de 80 Å pour les mélanges dilués. Ce résultat satisfait certes l'esprit par le lien de continuité qu'il établit entre le polymère massif et les monocristaux qui apparaissent en solution diluée. Il ne laisse pas néanmoins de surprendre, car, opposé à toute prévision théorique, il heurte nettement notre conception actuelle de la cristallisation des polymères et ébranle nos hypothèses sur l'origine des repliements des chaînes.

S'il est bien établi dans son allure générale, et si sa réalité n'exige pas pour nous convaincre de preuves supplémentaires, il n'en reste pas moins cependant que le phénomène que nous venons de mentionner comporte un certain nombre de points, relatifs à l'évolution structurale intime du système, qui, obscurs, demandent encore à être élucidés et précisés. Ainsi, pourquoi l'espacement décroît-il de façon continue, alors que, pour le même polymère mais en absence de solvant [2], il adopte en fonction de la température de cristallisation des valeurs discrètes, égales à un sous-multiple entier de la longueur totale des macromolécules ?

Et puis, les espacements mesurés reflètent-ils l'épaisseur réelle des lamelles de polymère, ou une épaisseur bien plus grande, incluant celle d'une couche d'oligomère liquide qui se trouverait insérée entre les feuillets cristallins [comme cela se produit pour les polyoxyéthylèneglycols dont les chaînes sont dans une conformation de complète extension [3]] ?

Pour répondre à ces deux questions, nous avons étudié, en suivant le même mode opératoire et en utilisant le même solvant (l'oligomère F 200) que précédemment [1], deux nouveaux polyoxyéthylèneglycols (H 6000 et H 3200, fournis par les Établissements Hoechst) de masse moléculaire égale respectivement à $M_n = 5\,350$ et $3\,340$. Cristallisés à l'état pur à 30°C, ces polymères comportent des lamelles ayant une épaisseur de 206 et 108 Å, dans lesquelles les chaînes macromoléculaires, repliées une fois sur elles-mêmes, accusent un indice de repliement [2] : $\nu = 2$.

Portons en premier lieu notre attention sur l'évolution structurale du polyoxyéthylèneglycol H 6000 (*fig.* 1). Contrairement à ce qui a été observé précédemment dans le cas du polymère H 10000 ([1]), la décroissance de l'espacement de Bragg au cours de la dilution, s'effectue ici de façon discontinue. C'est ainsi qu'aux faibles teneurs en F 200, le système se compose de deux phases en démixtion : l'une constituée par les lamelles presque intactes de polymère pur ($\nu = 2$), l'autre par des lamelles bien plus minces, dans lesquelles les chaînes sont repliées une fois de plus sur elles-mêmes ($\nu = 3$). Par delà ce domaine étroit de démixtion, dont l'exis-

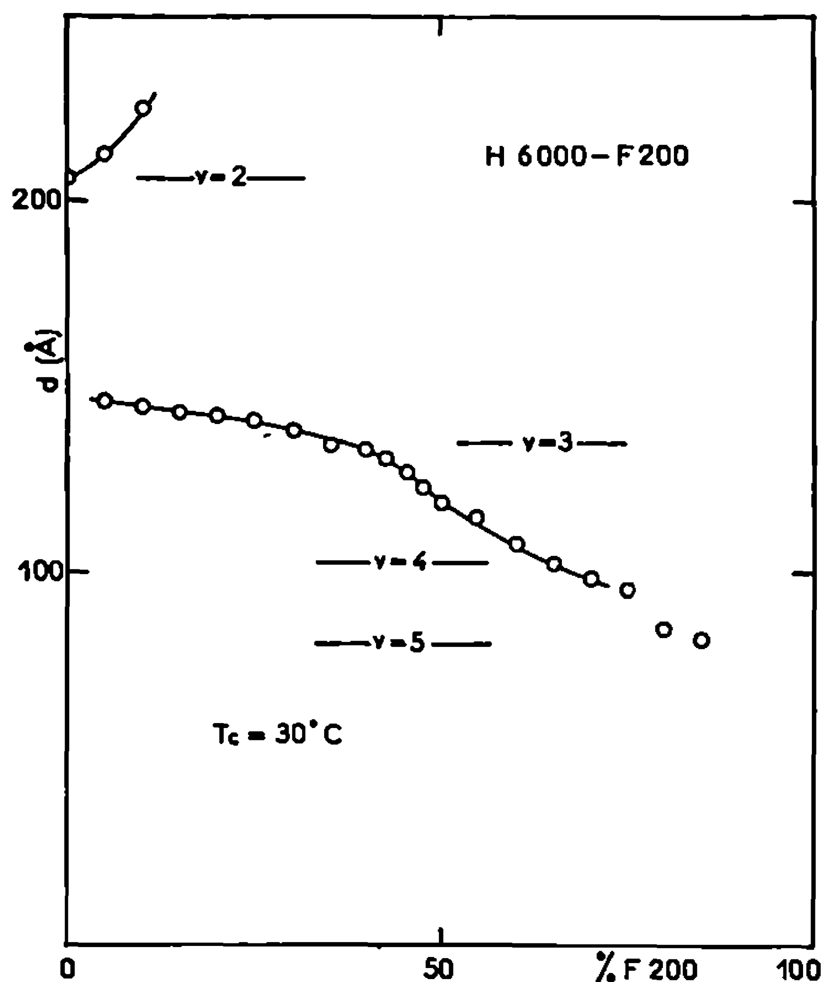


Fig. 1.

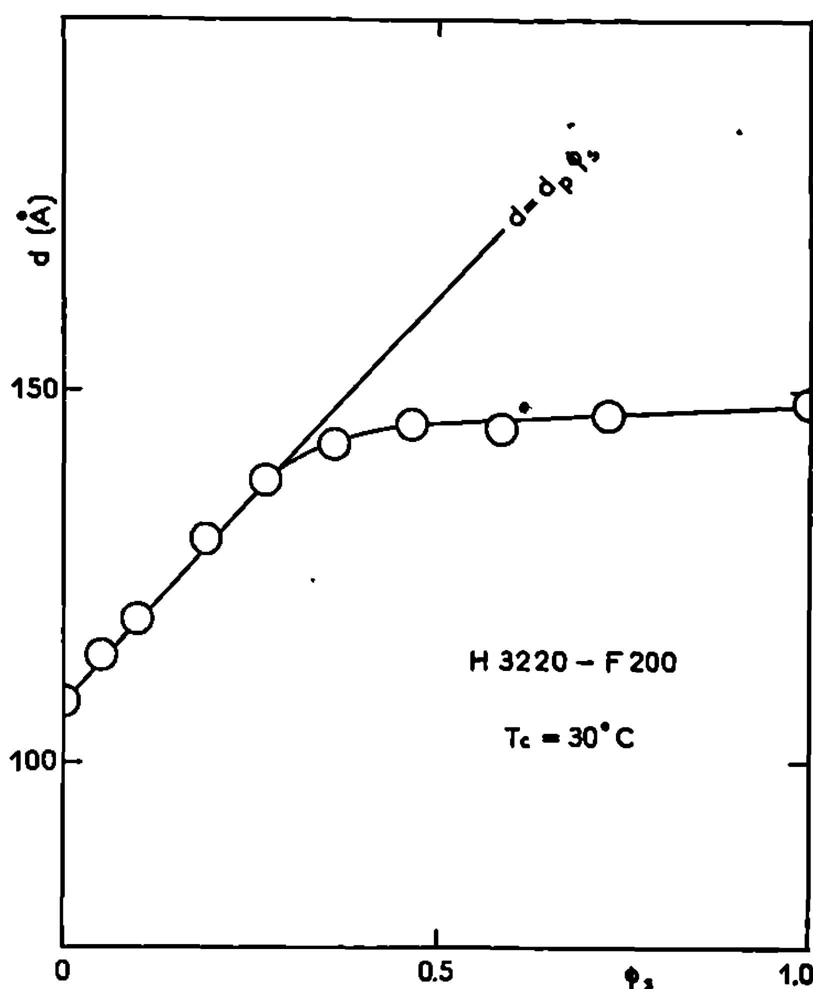


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de l'espacement de Bragg du polyoxyéthylène H 6000 cristallisé en présence de F 200.

Fig. 2. — Évolution de l'espacement de Bragg du polyoxyéthylène H 3220 en fonction du volume relatif φ_s de F 200.

tence même exclut la possibilité d'une transition continue entre les indices de repliement 2 et 3, l'espacement de l'édifice lamellaire diminue de façon *apparemment* continue jusqu'à atteindre des valeurs voisines de 80 Å. Il convient cependant de remarquer que cette décroissance n'est pas uniforme et que, n'eût été la précision assez médiocre de nos mesures ($\pm$ 3 Å), on serait tenté d'y déceler un certain nombre de points d'inflexion, correspondant aux indices supérieurs de repliement qu'accusent successivement les chaînes macromoléculaires.

Dans l'évolution que lui imposent les différentes conditions de cristallisation, l'épaisseur des lamelles du polymère demeure donc toujours égale à un sous-multiple entier de la longueur totale des macromolécules. Cepen-

dant en fonction de la teneur en solvant, la transition d'une épaisseur à l'autre n'est pas immédiate : dans un domaine donné de dilution, deux types au moins de lamelles peuvent exister simultanément, qui correspondent à des indices de repliement différents. Si maintenant l'écart qui sépare leurs épaisseurs est suffisant, ces lamelles se localisent dans des domaines macroscopiquement distincts et forment des phases séparées. Sinon, elles s'empilent les unes sur les autres selon une loi de distribution statistique et bâtissent un édifice lamellaire ayant toutes les apparences d'une phase homogène et dont l'espacement de Bragg évolue de façon continue. Nous reviendrons sur ce problème de formation de solutions solides dans un prochain article.

L'examen de ce système (*fig.* 1) suscite une deuxième remarque. Dans le domaine des faibles dilutions, l'épaisseur des lamelles relatives à un indice de repliement $\nu = 2$ n'est pas constante mais accuse une augmentation sensible avec la teneur en solvant; de même, l'épaisseur des lamelles relatives à $\nu = 3$ est plus importante que celle qui correspond au tiers de la longueur des chaînes. Sans aucun doute, cela est dû à la présence entre les feuillets de polymère, d'une couche d'oligomère F 200.

La réalité d'un tel gonflement cependant est mieux démontrée par le comportement du polyoxyéthylèneglycol H 3200 (*fig.* 2). Dans ce polymère, et pour toutes les teneurs en solvant considérées, seules existent des lamelles dans lesquelles les chaînes accusent un indice de repliement $\nu = 2$; et pourtant, l'espacement de Bragg enregistré s'accroît de façon extrêmement importante avec la dilution : il passe de 108 Å à quelques 150 Å.

Afin de mieux analyser ce gonflement, nous avons représenté l'évolution de l'espacement mesuré, non pas en fonction de la teneur centésimale en solvant, mais en fonction du paramètre φ_s qui représente le volume de F 200 présent dans le système, rapporté à l'unité de volume du polymère. Il devient ainsi apparent que, jusqu'à une teneur en solvant de l'ordre de 25 %, le gonflement suit la loi théorique : $d = d_p \varphi_s$ (avec $d_p = 108$ Å), qui est établie dans l'hypothèse d'une localisation exhaustive du solvant entre les feuillets du polymère [3]. Pour des dilutions plus fortes, l'espacement tend asymptotiquement vers une valeur constante. Comme cela a été décrit par ailleurs [3], cela annonce la formation d'un tactoïde, dans lequel le solvant s'insère aussi bien dans les espaces interlamellaires que dans une phase séparée. Quoi qu'il en soit cependant, un fait doit retenir ici notre attention; c'est qu'une couche de solvant adsorbé peut se former à la surface des lamelles de polymère, non seulement quand les chaînes macromoléculaires y sont dans une conformation de complète extension [3], mais aussi quand elles sont repliées sur elles-mêmes.

Un résultat analogue semble d'ailleurs ressortir d'un récent travail [4] que nous avons mené sur un polyoxyéthylène de forte masse moléculaire, progressivement dépouillé de ses fractions les plus légères. Cependant,

avant d'accepter définitivement la généralité de ce phénomène, il convient d'effectuer d'autres expériences, pour bien préciser en particulier la relation qui existe entre le pouvoir adsorbant des lamelles et l'indice de repliement des chaînes qui les forment. S'il s'avère en effet que les oligomères liquides, et, partant, la fraction légère d'un polymère, participent à la formation de l'édifice lamellaire en s'insérant entre les feuillets cristallins, il faudra alors tenir compte de ce phénomène dans toute tentative d'évaluation de la stabilité thermodynamique des polymères cristallins et d'explication de leurs propriétés mécaniques (la présence d'une couche d'adsorption pourrait en effet contribuer d'une façon sensible à la solidité de l'accolement des lamelles et à la difficulté de leur clivage...).

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) J. Terrisse, P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1307,
(2) J.-P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, 104, 1967, p. 212.
(3) J. Terrisse, A. Mathis et A. Skoulios, *Makromol. Chem.* (sous presse).
(4) B. Gilg, P. Spegt, J. Terrisse et A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, 107, 1967, p. 39.

(Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE. — *Vaporisation par bombardement électronique en spectrophotométrie d'absorption atomique.* Note (*) de MM. **François Rousselet, Maurice Louis Girard** et **Claude Amiel**, présentée par M. Jean Lecomte.

La substitution du chauffage par bombardement électronique aux procédés classiques de volatilisation des échantillons, en spectrophotométrie d'absorption atomique, permet un intéressant recul des limites de sensibilité et ouvre ainsi le champ, particulièrement en biologie, à de nouvelles perspectives d'application de la méthode dans le domaine de l'analyse et de la recherche.

Parmi les facteurs limitant la sensibilité, déjà remarquable, de la spectrophotométrie d'absorption atomique, le rendement du système générateur d'atomes libres susceptibles d'absorber la radiation de résonance apparaît essentiel.

En effet dans les instruments classiques, utilisant la nébulisation dans une flamme d'une prise d'essai liquide, ce rendement reste bien inférieur à 10 %, taux correspondant, dans les meilleures conditions, à la proportion de solution saline qui subit effectivement, dans une partie utile de la flamme, les transformations successives (évaporation ou combustion du solvant, fusion et vaporisation des sels, dissociation moléculaire) nécessaires à la création d'une atmosphère absorbante spécifique. Ainsi, le volume de solution indispensable à l'obtention d'une mesure précise est au minimum de 2 ml.

En outre, il semble ([2]) que, par le fait de phénomènes d'absorption ou de dissolution au niveau des parois des récipients, les solutions de concentrations inférieures à 10^{-8} g/ml se révèlent de conservation très aléatoire. Il en résulte que la quantité, en valeur absolue, d'élément métallique nécessaire pour le dosage n'est pas inférieure en général à

$$1.10^{-8}\ \text{g/ml} \times 2\ \text{ml} = 2.10^{-8}\ \text{g},$$

et ceci en dehors de toutes considérations de sensibilité de la méthode pour l'élément considéré.

Il apparaît donc impossible, par les moyens classiques, de doser, par exemple, le calcium contenu dans 10 nl d'une solution de concentration égale à 1.10^{-4} g/ml, puisque la prise d'essai correspondrait, en valeur absolue, à

$$1.10^{-4}\ \text{g/ml} \times 1.10^{-5}\ \text{ml} = 1.10^{-9}\ \text{g}.$$

Les obstacles ainsi opposés à l'obtention de plus hautes sensibilités ont incité divers chercheurs à proposer d'autres procédés que la flamme pour l'obtention des températures exigées par la technique : chauffage par arc ([3]), par effet Joule ([4]), excitation dans des cathodes creuses ([1]). Toutefois, les améliorations préconisées nécessitent une instrumentation assez complexe et une mise en œuvre relativement lente.

C'est pourquoi nous avons pensé à réaliser la vaporisation des échantillons d'analyse en substituant aux techniques proposées un procédé, à la fois rapide et puissant, de chauffage par bombardement électronique, c'est-à-dire utilisant la transformation de l'énergie cinétique d'électrons accélérés par un champ électrique élevé.

L'instrumentation comprend une enceinte étanche en acier inoxydable, munie de deux hublots en quartz destinés à laisser passer le faisceau lumineux. Les « porte-échantillons », amovibles, sont constitués par une pièce de révolution en tungstène dont le plateau supérieur, destiné à recevoir la prise d'essai, présente un diamètre de 2 mm. Ces porte-échantillons se répartissent régulièrement sur la périphérie d'un disque en acier inoxydable dont le mouvement est commandé par une manette extérieure à l'enceinte, de sorte que chacun d'eux puisse être amené successivement dans le champ du canon à électrons. La pièce essentielle de celui-ci est un fil de tungstène isolé à 10 kV de la masse, pouvant admettre un courant de 30 A. Des écrans en tantale permettent de réduire les phénomènes de dépôt métallique sur les hublots de quartz.

La manipulation comporte les temps suivants :

— dépôt des échantillons à doser et des solutions de référence sur les porte-échantillons, le volume des prises d'essai restant compris entre 10 et 500 nl;

— installation de l'enceinte, puis création dans celle-ci d'un vide suffisant (10^{-4} torr, en pratique);

— établissement de la haute tension (3 à 6 kV) entre le filament tungstène fonctionnant comme cathode et la masse générale;

— chauffage du filament par effet Joule.

Les réglages des deux paramètres intéressant le chauffage du porte-échantillon fonctionnant comme anode (température de la cathode, valeur du champ d'accélération) peuvent être effectués individuellement, en fonction de la nature de l'élément métallique à doser.

Le signal fourni par la vaporisation d'un nanogramme de calcium, par exemple, dure environ une seconde et peut être apprécié, soit par enregistrement, soit par intégration électronique.

L'application de la technique ainsi proposée devrait s'étendre à tous les corps dont la volatilisation s'opère à une température inférieure à celle

de fusion du tungstène (3 370°C) et permettre, grâce au maintien dans le vide de l'ensemble du système optique, le dosage d'éléments dont la raie de résonance se situe dans l'ultraviolet lointain.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) B. M. GATEHOUSE et A. WALSH, *Spectrochim., Acta*, 16, 1960, p. 602.
(2) M. L. GIRARD et F. ROUSSELET, *Ann. Pharm. franç.*, 25, n° 3, 1967, p. 207.
(3) B. V. L'VOV, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 761.
(4) H. MASSMANN, *Internationales Symposium Reinstoffe in Wissenschaft und Technik*, Dresden, 1965.

(*Chaire de Biochimie appliquée, Faculté de Pharmacie, Paris* et *Chaire de Néphrologie clinique et expérimentale, Faculté de Médecine, Paris.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Données cristallographiques sur les fluorures complexes hydratés de l'uranium IV, et de nickel, cobalt ou cuivre.* Note (*) de

Mme Pierrette Charpin, M. François Montoloy et Mme Martine Nierlich, présentée par M. Francis Perrin.

Des études sur monocristaux ont montré que les fluorures complexes de formule $2\,UF_4$, MF_2, $8\,H_2O$, où M est le nickel ou le cobalt sont monocliniques et que le complexe correspondant de cuivre est orthorhombique.

La préparation des fluorures complexes de formule $2\,UF_4$, MF_2, $8\,H_2O$ où M peut être le nickel, le cobalt ou le cuivre a été décrite dans une Note récente [1]. De petits monocristaux en forme de plaquettes, obtenus en solution d'acide fluorhydrique à 40 % ont pu être isolés pour chacun de ces complexes, et ont permis par des diagrammes de Laüe, cristaux tournants et Weissenberg, de trouver les dimensions et les symétries des mailles et d'indexer les diagrammes Debye-Scherrer.

1. NiF_2, $2\,UF_4$, $8\,H_2O$. — Les diagrammes de Laüe selon les trois axes montrent que la structure est monoclinique. Les valeurs des paramètres obtenues à partir des diagrammes de cristaux tournant et de Weissenberg en rotation autour des axes [010] et [001] (axes de la plaquette) sont :

$$a = 11{,}05\ \text{Å},\quad b = 7{,}08\ \text{Å},\quad c = 8{,}86\ \text{Å},\quad \beta = 93^\circ 20.$$

Les conditions de réflexion observées : *hkl*, pas de conditions; *hol*, $l = 2n$; *oko*, $k = 2n$ conduisent sans ambiguïté au groupe de symétrie $P2_1/c$. La densité calculée pour deux formules unités par maille est en bon accord avec la densité mesurée ($4{,}17 \pm 0{,}02$).

Le diagramme Debye-Scherrer comporte une cinquantaine de réflexions mesurables jusqu'à un angle de diffraction de 25° pour le rayonnement K_α du cuivre. Les valeurs angulaires introduites dans le programme d'affinement statistique de Tournarie [2], appliqué à la détermination des paramètres réticulaires, conduisent à des valeurs des paramètres en bon accord avec celles obtenues à partir des monocristaux, mais ne constituent pas une information suffisamment précise pour améliorer la précision de ces paramètres (tableau I).

2. CoF_2, $2\,UF_4$, $8\,H_2O$. — Ce complexe est isomorphe du complexe de nickel. Les valeurs des paramètres obtenues par affinement statistique à partir du diagramme Debye-Scherrer sont les suivantes :

$$a = 11{,}07\ \text{Å},\quad b = 7{,}10\ \text{Å},\quad c = 8{,}81\ \text{Å},\quad \beta = 94^\circ 10.$$

TABLEAU I.

h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	Int.
1 0 0.....	11,00	11,05	FF
1 1 0.....	5,93	5,96	mf
2 0 0.....	5,49	5,52	F
—1 1 1.....	5,03	5,02	ff
0 0 2.....	4,42	4,426	m
2 1 0.....	4,35	4,353	m
—1 0 2.....	4,20	4,191	f
—2 1 1.....	3,97	3,976	F
0 1 2.....	3,74	3,753	mF
3 0 0.....	3,66	3,680	mF
—1 1 2.....	3,61	3,607	mF
1 1 2.....	3,48	3,503	ff
2 0 2.....	3,36	3,363	ff
0 2 1.....	3,30	3,290	f
3 1 0.....	3,27	3,266	F
—2 1 2.....	3,17	3,175	mF
—1 2 1.....		3,168	
—3 1 1.....	3,11	3,114	mF
2 2 0.....	2,98	2,980	f
0 0 3.....	2,96	2,952	f
—2 2 1.....	2,84	2,817	ff
2 2 1.....	2,79	2,800	mF
0 2 2.....	2,77	2,766	ff
—1 2 2.....	2,706	2,705	mF
—3 1 2.....	2,682	2,692	ff
—1 1 3.....		2,676	
1 1 3.....	2,595	2,614	ff
3 2 0.....	2,553	2,552	m
—2 2 2.....	2,503	2,508	ff
—4 1 1.....		2,505	
—3 2 1.....	2,478	2,477	ff
—4 0 2.....	2,407	2,402	m
0 3 1.....	2,280	2,281	m
—4 1 2.....		2,276	
0 2 3.....		2,267	
—3 2 2.....	2,254	2,248	f
—1 3 1.....	2,235	2,241	m
1 3 1.....		2,228	
—1 0 4.....	2,188	2,194	ff
—4 2 1.....	2,131	2,136	f
—2 2 3.....		2,130	
0 1 4.....	2,112	2,113	f
2 3 1.....	2,101	2,098	mf
4 2 1.....	2,092	2,093	m
—5 1 1.....	2,070	2,075	F
2 2 3.....		2,067	
1 1 4.....	2,047	2,055	f
1 3 2.....		2,037	
5 1 1.....	2,036	2,026	m
2 1 4.....	2,004	2,007	f

F, forte; m, moyenne; f, faible, L; large.

TABLEAU II.

h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	Int.
1 0 0.....	11,05	11,05	FF
1 1 0.....	5,93	5,97	f
2 0 0.....	5,59	5,53	mF
—1 1 1.....	5,03	5,03	ff
0 0 2.....	4,41	4,435	m
2 1 0.....	4,34	4,357	m
—1 0 2.....	4,19	4,191	f
—2 1 1.....	3,98	3,997	F
0 1 2.....	3,73	3,738	mF
3 0 0.....	3,67	3,680	m
—1 1 2.....	3,60	3,607	F
1 1 2.....	3,48	3,477	f
2 0 2.....	3,35	3,326	ff
0 2 1......	3,30	3,290	f
3 1 0.....	3,28	2,267	mF
—1 2 1.....	3,17	3,177	F
—3 1 1.....	3,12	3,127	mF
2 2 0.....	2,99	2,986	ff
—2 2 1.....	2,86	2,861	ff
2 2 1.....	2,785	2,795	m
0 2 2.....	2,755	2,761	ff
0 1 3.....	2,706	2,709	m
—1 2 2.....		2,707	
—1 1 3.....	2,673	2,673	ff
1 1 3.....	2,579	2,592	f
3 2 0.....	2,563	2,555	mf
—2 2 2.....	2,511	2,514	ff
—4 1 1.....		2,514	
—3 2 1.....	2,481	2,486	ff
—4 0 2.....	2,416	2,416	m
—4 1 2.....	2,283	2,288	m
0 3 1.....		2,284	
—1 3 1.....	2,240	2,245	m
1 3 1.....	2,191	2,208	ff
—1 0 4.....		2,186	

La densité mesurée ($4,16 \pm 0,02$) est en accord avec la densité calculée pour deux formules unités par maille (tableau II).

3. CuF_2, $2UF_4$, $8H_2O$. — Le complexe de cuivre est orthorhombique; les dimensions de la maille déduites des observations sur monocristaux et de l'affinement statistique à partir des réflexions du diagramme de poudre sont :

$$a = 8,73\ \text{Å},$$
$$b = 7,16\ \text{Å},$$
$$c = 20,78\ \text{Å}.$$

Les réflexions observées ($h + k + l = 2n$) sur les clichés de Weissenberg en rotation autour des axes [010] et [100] conduisent à un groupe de symétrie centrée qui peut être I_{222}, $I_{21,21,21}$, $I_{m,m,2}$ ou $I_{m,m,m}$. La maille contient quatre formules unités, la densité calculée étant en accord avec la densité mesurée ($4,48 \pm 0,04$) (tableau III).

TABLEAU III.

h k l.	d_{obs}.	d_{calc}.	Int.	*h k l.*	d_{obs}.	d_{calc}.	Int.
0 0 2......	10,40	10,39	F	2 1 3......	3,280	3,285	FL
0 1 1......	6,76	6,78	m	1 2 1......		3,275	
1 1 0......	5,54	5,54	m	1 2 3......	2,983	2,991	m
0 0 4......	5,20	5,192	F	1 1 6......	2,936	2,937	ff
0 1 3......	4,98	4,983	f	0 1 7......	2,729	2,741	m
1 1 2......	4,89	4,890	ff	2 0 6......		2,173	
2 0 0......	4,36	4,370	f	3 1 0......	2,693	2,698	mL
2 0 2......	4,02	4,027	m	3 0 3......		2,685	
1 1 4......	3,785	3,790	m	2 2 2......		2,678	
2 1 1......	3,666	3,671	m	0 0 8......	2,598	2,600	m
0 2 0......	3,583	3,584	m	1 1 8......	2,353	2,351	ff
0 0 6......	3,458	3,462	ff	2 1 7......	2,324	2,323	f
0 2 2......	3,386	3,389	ff	3 2 1......	2,245	2,246	m
2 0 4......	3,324	3,344	f	0 1 9......	2,197	2,194	m

La similitude des dimensions des axes dans les plans des plaquettes, (001) pour le complexe orthorhombique et (100) pour les complexes monocliniques, ainsi que les fortes intensités des réflexions correspondantes, respectivement 002 et 004, 100 et 200, permettent de penser que des plans identiques contenant les atomes d'uranium se retrouvent dans les deux types de structure.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) F. MONTOLOY, S. MARAVAL et M. CAPESTAN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 787.

(2) M. TOURNARIE : (*a*) *Actes du 4e Congrès international de Cybernétique*, Namur, 1964; (*b*) *Actes du Colloque sur les calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.

C. E. A., *Service de documentation*,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de l'anion gallium tétra-hydroxo-* $[Ga(OH)_4]^-$. Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Daniel Bizot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des équilibres entre une solution aqueuse de gallium dans la soude et une résine anionique exclut l'effet Donnan, et manifeste un seul anion au gallium : $[Ga(OH)_4]^-$. Domaine de concentration exploré : de 0,009 à 0,487 at-g Ga/l. Rapport caustique moléculaire Na_2O/Ga_2O_3 : de 1 à 5. L'application de la relation de Rothmund-Kornfeld et celle de la loi d'action des masses ne permettent pas d'envisager un autre anion. La valeur moyenne de la constante d'échange est 0,19 pour R. C. M. = 1 et 0,068 pour R. C. M. = 3.

Des solutions aqueuses de gallium dans la soude, de composition fixée, sont mises en présence d'une résine anionique (Amberlite « I. R. A. 401 »), jusqu'à obtention de l'équilibre de fixation.

Voici les faits observés :

— L'alcali total (OH^- libre et OH^- lié au gallium), ne varie pas dans la solution pendant toute la durée des expériences. L'opération se fait donc sans pénétration de l'électrolyte par l'équilibre de Donnan; elle consiste uniquement en un échange entre la solution et la résine, équivalent pour équivalent.

— Le degré de l'échange X_m, compté en milliatomes-g par gramme de résine sèche, diminue faiblement lorsque le rapport caustique moléculaire augmente (R. C. M. = Na_2O/Ga_2O_3 en moles); la courbe est analogue à celle donnée par l'anion ClO_3^-. Le domaine considéré pour R. C. M. va de 1 à 5, limite supérieure utilisable pour ne pas altérer la résine.

— La variation de la concentration de l'élément gallium dans la résine, en fonction de la concentration de cet élément dans la solution, à l'équilibre (courbe de partage) est étudiée pour R. C. M. = 1 et 3. Une limitation du degré de l'échange ne se manifeste pas, et ce degré dépasse largement le tiers de la capacité d'échange de la résine (4 méquiv par gramme de résine sèche). Par suite, l'existence d'un anion portant trois charges négatives par atome de gallium — le plus simple serait $[Ga(OH)_6]^{3-}$ — est exclue, au moins en proportion notable. On pouvait envisager cet anion pour R. C. M. = 3, la soude se trouvant alors en quantité suffisante.

— L'élément gallium est présent cependant dans un anion, puisque son « support » s'échange avec l'anion OH^- de la résine. L'aspect des courbes de partage permet d'envisager l'existence de l'anion monovalent $[Ga(OH)_4]^-$. Le degré d'échange correspondant doit atteindre la totalité de la capacité de la résine; cela ne serait réalisé que pour une concentration en gallium dans la solution très supérieure à celle mise en jeu ici.

L'application de la relation de Rothmund-Kornfeld (³), sous sa forme logarithmique, est en faveur de l'existence d'un anion monovalent. La concentration relative de l'anion dans la résine varie en effet linéairement avec celle de l'anion dans la solution, pour chacune des deux valeurs du R. C. M. considérées :

$$\text{Log}\frac{X_m}{C_e - X_m} = \text{Log}\,k + p\,\text{Log}\frac{C_s}{C_0 - C_s},$$

C_e, capacité d'échange de la résine, 4 m.at-g Ga/g; C_0 et C_s, respectivement, concentrations initiale et à l'équilibre de la solution, en atomes-grammes de gallium par litre.

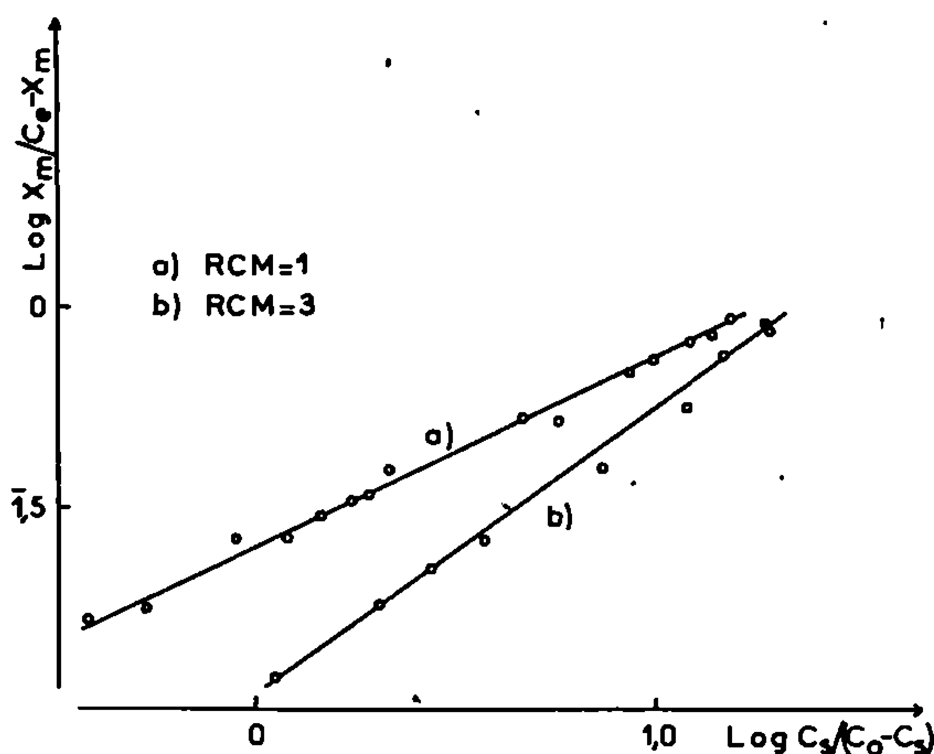


Fig. 1.

Ce qui détermine k et p (*fig.* 1) :

R. C. M.	*k*.	*p*.
1	0,25	0,47
3	0,11	0,71

Les nombres obtenus sont comparables à ceux indiqués antérieurement pour d'autres anions monovalents [(¹), (²)].

L'application de la loi d'action des masses s'accorde aussi avec l'existence d'un anion galliate monovalent. L'expression de cette loi détermine une constante d'échange K. Si la valeur donnée par cette expression reste fixe en faisant varier la concentration initiale de l'élément gallium en solution, l'anion de la solution a la même électrovalence que celui porté primitivement par la résine. Il en est ainsi, aussi bien pour R. C. M. = 3 que pour R. C. M. = 1. En effet, la variation de la fraction ionique de l'anion galliate dans la résine, y, en fonction de celle dans la solution, x, étudiée dans un grand domaine de concentrations (de 0,0122 à 0,487 at-g Ga/l),

à R. C. M. = 3, pour un même volume de solution (*fig.* 2, courbe I), s'écarte peu de la courbe calculée avec la valeur correspondant à C_0 moyen mis en jeu, 0,250 at-g Ga/l, soit $y = 0,25$. On trouve : K = 0,068 (*fig.* 2, courbe II) pour R. C. M. = 3 et K = 0,19 pour R. C. M. = 1. Les écarts sont attribuables à la variation des coefficients d'activité qui sont inconnus.

Les solutions considérées ne manifestent pas d'évolution dans les conditions mises en jeu. En particulier, la force élcctromotrice qui s'établit

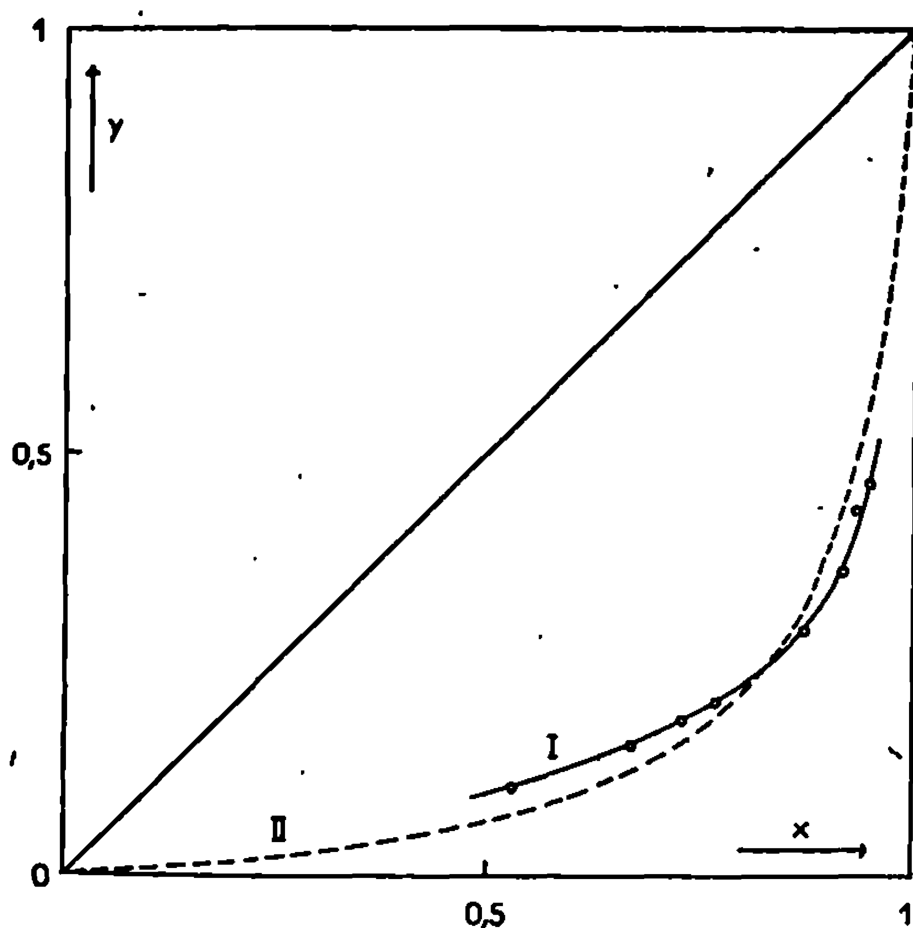


Fig. 2.

entre deux électrodes plongeant dans une telle solution varie régulièrement en fonction du rapport caustique moléculaire.

Les diverses investigations qui font l'objet de ce travail se recoupent pour manifester un seul anion au gallium en solution aqueuse sodique : $[Ga(OH)_4]^-$. Cette conclusion oppose le gallium à l'aluminium — comme le montrera l'un de nous — pour lequel un travail analogue a mis en évidence, en plus de l'anion monovalent $[Al(OH)_4]^-$, un anion trivalent $[Al(OH)_6]^{3-}$.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) M. Kikindai, *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 5.
(2) J. Bishop, *J. Phys. Chem.*, 54, 1950, p. 697.
(3) V. Rothmund et G. Kornfeld, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 103, 1918, p. 129.

(*Chaire de Chimie minérale, Sorbonne,*
1, *rue Victor Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Relation de structure entre le carbure de Kuo et Persson* « Mn_7C_2 » *et la phase* $Mn_{23}C_6$. Note (*) de MM. **Robert Fruchart, Jean-Paul Audière** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'empilement compact des mêmes groupements d'atomes se présente suivant le mode cubique à faces centrées dans $Mn_{23}C_6$ et suivant le mode hexagonal compact dans le carbure de Kuo et Persson.
L'élimination d'un atome de manganèse conduit à attribuer au carbure hexagonal la formule $Mn_{22}C_6$, soit $Mn_{11}C_3$.

Les carbures de fer Fe_3C [1], Fe_5C_2 [2], Fe_7C_3 [3], de manganèse Mn_3C [4], Mn_5C_2 [5], Mn_7C_3 [[6], [7]], de chrome Cr_7C_3 [[8], [9]], Cr_3C_2 [10] présentent de très grandes analogies structurales [11]. En particulier, l'atome de carbone s'entoure d'atomes métalliques disposés suivant un prisme droit à base triangulaire. Par contre, l'entourage du carbone forme un antiprisme carré dans les carbures $Mn_{23}C_6$ et $Cr_{23}C_6$ [12].

La position du carbure appelé « Mn_7C_2 » [5] situé, quant à sa teneur en carbone, entre $Mn_{23}C_6$ et Mn_3C ne permet pas *a priori* d'avancer une hypothèse au sujet de l'entourage du carbone. Ce carbure stable entre 850 et 950°C, peut être maintenu par trempe [5], mais nous n'avons pu obtenir de cristaux suffisamment développés nécessaires à l'étude cristalline. A partir du diagramme de poudre, nous avions précisé les paramètres de la maille hexagonale et proposé la formule $Mn_{15}C_4$ qui s'accordait mieux avec nos résultats expérimentaux [[7], [13]].

Nous avons constaté qu'il existait des relations simples entre la maille hexagonale de « Mn_7C_2 » :

$$a = 7,492\ \text{Å}, \qquad c = 12,070\ \text{Å} \quad (^{13})$$

et la maille cubique de $Mn_{23}C_6$:

$$a' = 10,598\ \text{Å} \quad (^{7}).$$

En effet, la maille hexagonale de « Mn_7C_2 » a un volume très sensiblement moitié de celui de la maille cubique de $Mn_{23}C_6$. A la précision des mesures (0,001 Å),

$$a'\frac{\sqrt{2}}{2} = 10,598 \times 0,7071 = 7,493_8\ \text{Å} \qquad \text{est égal à} \quad a = 7,492\ \text{Å}.$$

Le paramètre c vaut, à une contraction près de 2/100, $2/3\ a'\sqrt{3}$.

Ces relations géométriques sont celles qui relient les paramètres des empilements cubiques à faces centrées et hexagonal compact. Précisément la structure de $Mn_{23}C_6$ résulte de l'empilement suivant le mode cubique

à faces centrées de deux types de groupements d'atomes disposés en plans alternés [12] :

— d'une part, des groupements de 13 atomes de manganèse disposés en cubo-octaèdres (*fig.* 1) séquence ABCA;

— d'autre part, des groupements de 8 atomes de manganèse disposés en cubes séquence A′B′C′A′, ce qui donne la séquence alternée compacte



A C′ B A′ C B′ A.

Des atomes de manganèse isolés (séquence A″B″C″A″) viennent se placer en quelque sorte en position intersticielle entre les groupements d'atomes

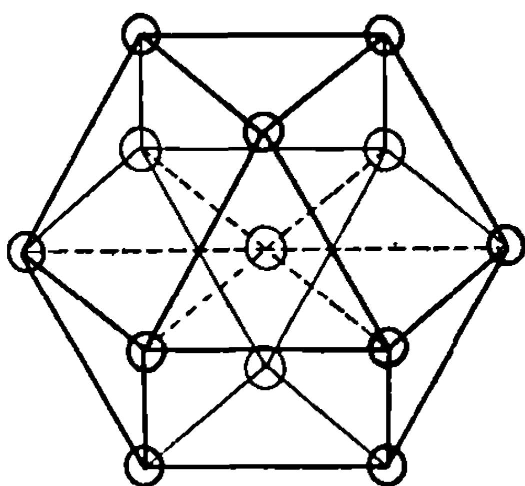


Fig. 1. — Cubo-octaèdre. Empilement ABC.

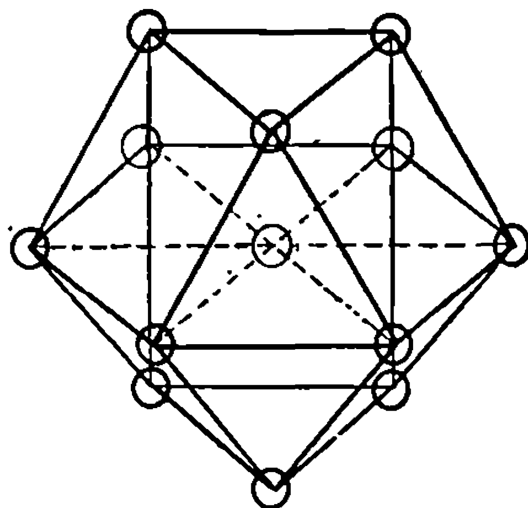
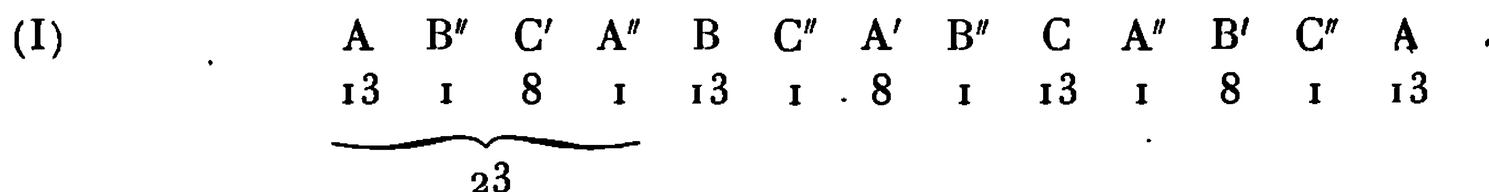


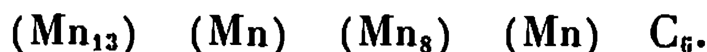
Fig. 2. — Pseudo-cubo-octaèdre. Empilement ABA.

précédents, ce qui conduit à la représentation



(I) A B″ C′ A″ B C″ A′ B″ C A″ B′ C″ A
13 1 8 1 13 1 8 1 13 1 8 1 13
23

La formule développée de $Mn_{23}C_6$ peut s'écrire



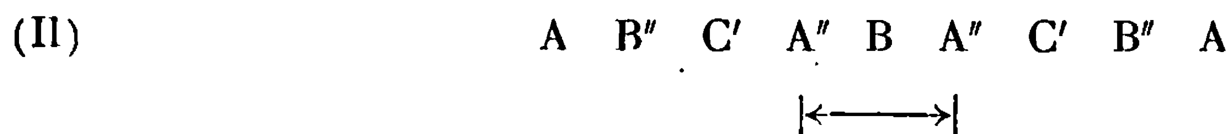
$$(Mn_{13})\ (Mn)\ (Mn_8)\ (Mn)\ C_6.$$

Les relations remarquables précédentes suggèrent l'alternance des mêmes plans dans la phase hexagonale « Mn_7C_2 » suivant la séquence ABA, du mode hexagonal compact. Ceci conduit à l'unique disposition suivante où la prédominance est donnée aux groupements cubo-octaédriques plus volumineux :



A C′ B C′ A

L'insertion d'atomes de manganèse isolés conduit au schéma :



(II) A B″ C′ A″ B A″ C′ B″ A

La comparaison des séquences (I) et (II) montre qu'il y a dans la forme hexagonale un rapprochement des atomes de manganèse isolés et désignés

par la lettre A″ ou B″. L'examen sur modèle montre que ce rapprochement est incompatible avec les distances interatomiques Mn-Mn, incompatibilité qui entraîne la disparition d'un atome de manganèse isolé sur deux. L'élimination d'un atome de manganèse isolé sur deux explique à la fois la contraction observée suivant l'axe *c* et la formule $Mn_{22}C_6$ ou $Mn_{11}C_3$ que nous attribuons au carbure de Kuo et Persson.

L'examen sur modèle suggère que les cubo-octaèdres de mode d'empilement ABC (*fig.* 1) se transforment en pseudo-cubo-octaèdres (*fig.* 2) où l'empilement est du type hexagonal compact ABA. Tous les atomes de carbone occupent alors le centre d'antiprismes carrés selon la disposition qui existe dans le carbure $Mn_{23}C_6$.

Trois types de structure sont à envisager pour le carbure $Mn_{11}C_3$ suivant que les lacunes s'ordonnent ou non :

Ordre 1........	A	B″	C′	A″	B	□	C′	□	A
	13	1	8	1	13	0	8	0	13
» 2.......	A	□	C′	A″	B	□	C′	B″	A
	13	0	8	1	13	0	8	1	13
Désordre.......	A	B″ 1/2	C′	A″ 1/2	B	A″ 1/2	C′	B″ 1/2	A
	13	1/2	8	1/2	13	1/2	8	1/2	13
	22 (accolade sur les colonnes A à A″)								

A″1/2 représente une probabilité de présence de 1/2.

L'affinement actuellement en cours de la structure doit permettre le choix entre ces trois solutions :

ordre 1, ordre 2, désordre.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) LIPSON et PETCH, *J. Ir. Steel Inst.*, 142, 1940, p. 95.
(2) SÉNATEUR, FRUCHART et MICHEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 931.
(3) FRUCHART, SÉNATEUR, BOUCHAUD et MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 913.
(4) JACOBSON et WESTGREN, *Jernkont. Ann.*, 117, 1933, p. 501.
(5) KUO et PERSSON, *J. Ir. Steel Inst.*, 178, 1954, p. 39.
(6) BOUCHAUD et FRUCHART; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 160.
(7) BOUCHAUD, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 353).
(8) WESTGREN et PHRAGMEN, *Jernkont. Ann.*, 118, 1935, p. 237.
(9) FRUCHART et ROUAULT, *Annales de Chimie* (à paraître).
(10) MEINHARDT et KRISEMENT, *Naturforsh.*, 15 *a*, 1960, p. 1580.
(11) FRUCHART, Mme BLANC, Mme FRUCHART, BOUCHAUD et SÉNATEUR, *Colloque sur les composés semi-métalliques*, Orsay, septembre 1965, Publication C. N. R. S.
(12) WESTGREN, *Jernkont. Ann.*, 117, 1933, p. 501.
(13) BOUCHAUD et FRUCHART, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3495.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne et Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des halogénoacétates cuivriques. Mise en évidence, étude cryoscopique et thermolyse de* $Cu_2^{II}(CH_2BrCOO)_4, 6H_2O$. Note (*)
de Mlle **Marie-France Obier** et M. **Yves Dartiguenave**, présentée par M. Georges Champetier

Un nouveau sel de cuivre II, le bromacétate cuivrique $Cu_2(CH_2BrCOO)_4, 6H_2O$, a été isolé, dosé et caractérisé par son cliché de diffraction des rayons X. La thermolyse du bromacétate cuivrique montre que ce composé n'a pas le comportement classique des oxosels car il se décompose en bromures cuivriques et cuivreux. Alors qu'à l'état solide l'acétate, le chloracétate et le bromacétate cuivriques sont probablement des dimères, la cryoscopie prouve qu'en solution aqueuse, ce ne sont ni des dimères ni des monomères : ils sont pratiquement complètement dissociés.

Cette étude constitue un travail préliminaire à la détermination des constantes de formation des complexes existant entre le bromacétate et le cuivre II en solution aqueuse.

En effet, nous savons, d'après les études magnétiques ([1]), structurales ([2]) et de dichroïsme ([3]) que l'acétate cuivrique est un dimère à l'état solide. En solution, l'acétate cuivrique se trouve à l'état de dimère dans l'éthanol ([3]) et dans de nombreux solvants non aqueux [([4]), ([5])]. Par contre, dans le méthanol, l'eau et la pyridine ([4]), les dimères sont décomposés. Nous pensions que le chloracétate cuivrique avait un comportement analogue, or selon Cotton et Wilkinson ([6]), ce composé est à l'état de dimère aussi bien à l'état solide qu'en solution. Il nous a paru indispensable de vérifier si le bromacétate cuivrique se comportait comme l'acétate ou comme le chloracétate cuivrique. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude cryoscopique. Nous avons donc préparé ces trois sels, ce qui nous a conduits à un nouveau bromacétate cuivrique dont nous avons étudié la thermolyse.

Produits utilisés. — L'acétate cuivrique $Cu_2^{II}(CH_3COO)_4, 2H_2O$ est un produit « Prolabo R. P. ». Le chloracétate et bromacétate cuivriques sont préparés à froid par action du carbonate basique, sur l'acide chloracétique ou bromacétique, suivant la méthode de Bateman et Conrad ([7]) qui avaient isolé le bromacétate cuivrique $Cu^{II}(CH_2BrCOO)_2, 1H_2O$. Comme le montrent les résultats analytiques, nous avons obtenu un nouveau composé $[Cu_2(CH_2BrCOO)_4], 6H_2O$.

Dosages. — Après avoir vérifié au nitrate d'argent que nos sels ne contenaient pas d'halogénures cuivriques, nous avons dosé l'halogène de nos halogénoacétates par argentométrie après l'avoir transformé en halogénure suivant la méthode de Weygand, Awerner et Busch ([8]).

Le cuivre II est dosé en milieu ammoniacal 1,3 N par colorimétrie à $\lambda = 578$ mμ, $\varepsilon = 54,9$ [(9), (10), (11)].

L'eau est obtenue par différence.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	A.	B.	C.	D.	E.
$Cu_2(CH_2ClCOO)_4$, $2H_2O$:					
Théorique	23,66	69,63	4,00/2,00	6,71	2,00/2,00
Expérience	23,85	69,6	3,97/2,00	6,59	1,94/2,00
	±0,25	±0,6	±0,05	±0,1	±0,06
	A.	F.	G.	D.	E.
$Cu_2(CH_2BrCOO)_4$, $6H_2O$:					
Théorique	16,14	70,07	4,00/2,00	13,72	6,00/2,00
Expérience	16,30	69,91	3,95/2,00	13,79	5,97/2,00
	±0,25	±0,6	±0,05	±0,1	±0,06

A : Cu %; B : CH_2ClCOO^- %; C : CH_2ClCOO^-/Cu; D : H_2O %; E : H_2O/Cu; F : CH_2BrCOO^- %; G : CH_2BrCOO^-/Cu.

Nos valeurs expérimentales sont donc en bon accord avec les formules proposées.

RAYONS X. — Le cliché de diffraction des rayons X du bromacétate cuivrique $Cu_2(CH_2BrCOO)_4$, $6H_2O$ présente un grand nombre de raies, ce qui prouve que le système cristallin n'est pas simple. Nous avons rassemblé les distances interréticulaires et l'intensité évaluée des raies correspondantes de façon qualitative dans le tableau II.

TABLEAU II.

9,64	F	4,80	F	3,87	F
8,30	F	4,59	m	3,80	F
7,10	m	4,54	m	3,63	F
5,96	f	4,17	F	3,56	m
5,77	f	3,99	f	3,49	m

THERMOLYSE DE $Cu_2(CH_2BrCOO)_4$, $6H_2O$. — L'étude thermogravimétrique a été réalisée sur une thermobalance A.D.A.M.E.L. à 25 et 50°C/h, d'une part à l'air, d'autre part sous azote.

Selon Cotton et Wilkinson (6) les oxosels cuivriques se décomposent par chauffage en donnant de l'oxyde cuivrique stable jusqu'à 800°C. Ce résultat met en évidence la stabilité de la liaison CuO. Or nous constatons que le bromacétate cuivrique ne se comporte pas comme un oxosel et constitue une exception à cette règle puisque la pyrolyse à l'air donne $CuBr_2$, puis un mélange de CuBr et de CuO, et enfin du CuO. L'oxygène de CuO provient de l'air. Ceci est, en effet, confirmé par la pyrolyse sous azote qui donne $CuBr_2$, puis au-dessus de 300°C, CuBr qui est stable. Il n'y a pas formation de CuO. Tous ces résultats seront confirmés par l'étude compa-

rative encore en cours, des mono-, di- et tribromacétate cuivriques. Ces deux derniers sels n'ont jamais été signalés à ce jour.

ÉTUDE CRYOSCOPIQUE. — Cette étude cinétique [11] est faite en solution aqueuse. Nous suivons le refroidissement de la solution, en fonction du temps, à l'aide d'un thermomètre différentiel « Beckman » au 1/100 de degré.

En utilisant la relation

$$\Delta T = K_f m n \quad \text{ou} \quad n = \frac{\Delta T}{K_f m} \quad \text{avec} \quad m = \frac{p}{M},$$

ΔT est l'abaissement cryoscopique;
$K_f = 1{,}86$, la constante cryoscopique de l'eau;
m, la molalité en prenant la masse M du dimère;
p, le poids de produit dissous dans 1000 g de solvant;
n, le nombre de particules en solution.

On déduit le nombre de particules en solution si :

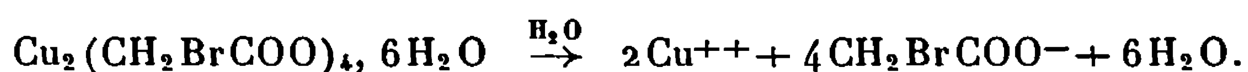
$n = 1$, le corps est un dimère,
$n = 2$, le corps est un monomère,
$n = 6$, il y a 6 ions en solution.

Le tableau III donne les valeurs de *n* en fonction de *p*.

TABLEAU III.

Sels.	$p = 15$ g.	$p = 10$ g.	$p = 5$ g.	$p \to 0$ extrapolé.
Acétate	3,54	4,36	5,24	6,08
Chloracétate	5,40	5,64	5,90	6,16
Bromacétate	5,68	5,88	6,10	6,30

Les résultats expérimentaux rassemblés dans le tableau III montrent, compte tenu de l'incertitude expérimentale, que *n* tend vers 6. C'est-à-dire que les trois sels en solution aqueuse diluée se comportent de façon analogue en se dissociant complètement. Nous ne donnons la réaction que dans le cas du bromacétate cuivrique :



$$Cu_2(CH_2BrCOO)_4, 6H_2O \xrightarrow{H_2O} 2Cu^{++} + 4CH_2BrCOO^- + 6H_2O.$$

Ce résultat est tout à fait logique. Il est normal que le chloracétate et le bromacétate cuivriques soient au moins aussi dissociés que l'acétate puisque les acides correspondants sont plus forts que l'acide acétique. Nous sommes donc en désaccord sur ce point, avec Cotton et Wilkinson [6] qui annoncent que le chloracétate cuivrique est un dimère aussi bien à l'état solide qu'en solution.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) BLEANEY et BOWERS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 214, 1952, p. 451.
(2) VAN NIEKERK et SCHOENING, *Acta Crist.*, 6, 1953, p. 227.
(3) YAMAMADA, NAKAMURA et TSUCHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 9, 1957, p. 953.
(4) KONDO et KUBO, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 468.

([5]) KOCHI et SUBRAMAMIAN, *Inorg. chem.*, 4, 1965, p. 1527.
([6]) COTTON et WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry Interscience*, 1966, p. 902. et 904.
([7]) BATEMAN et CONRAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 2557.
([8]) WEYGAND, AWERNER et BUSCH, *Z. Angewandte Chem.*, 38, 1925, p. 519.
([9]) CHARLOT et GAUGUIN, *Dosages colorimétriques*, Masson, Paris, p. 150.
([10]) MEHLIG, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 13, 1941, p. 353.
([11]) MILNER, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 18, 1946, p. 94.
([12]) DOUCET, *La cryoscopie*, Dunod, Paris, p. 9.

(*Laboratoire d'enseignement*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg
et *Laboratoire de Chimie minérale et structurale*
associé au C. N. R. S.,
Institut de Chimie, 1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* KVO_3-MoO_3. Note (*) de MM. **Bernard Darriet** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

Quatre phases inédites de caractère non stœchiométrique et de formule $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ont été mises en évidence au cours de l'étude à 450°C du système KVO_3-MoO_3 : une phase α cubique pour $0,115 \leq x \leq 0,135$, une phase β monoclinique pour $0,38 \leq x \leq 0,41$, une phase γ métastable pour $0,50 \leq x \leq 0,60$ et une phase δ monoclinique pour $0,67 \leq x \leq 0,73$.

Nous avons mis en évidence dans une Note récente relative aux systèmes MVO_3-MoO_3 (M = Li, Na, K, Ag) une phase nouvelle de formule générale $M_xV_xMo_{1-x}O_3$, dont la structure était analogue à celle de la brannérite [(1), (2), (3)]. Nous n'avons pu caractériser à 600°C d'autre phase quaternaire dans le cas du lithium, du sodium ou de l'argent, en revanche l'étude du système KVO_3-MoO_3 a révélé l'existence de trois autres phases inédites de même formulation.

Le système KVO_3-MoO_3 a été étudié par synthèse directe sous oxygène à 450°C suivie de trempe. Le métavanadate KVO_3 résulte de l'action à 400°C du carbonate K_2CO_3 sur l'anhydride vanadique V_2O_5.

Les phases $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ se présentent sous forme de poudres finement cristallisées de couleur jaune. Quatre domaines monophasés séparés par cinq domaines biphasés ont été mis en évidence :

1° Pour $0,115 \leq x \leq 0,135$: ce domaine correspond à une phase α cubique centrée, dont le paramètre, $a = 12,83 \pm 0,03$ Å pour $x = 0,125$, est sensiblement constant. La densité mesurée ($d_{exp} = 4,03 \pm 0,02$) implique 36 motifs élémentaires par maille ($d_x = 4,05$).

Le système $RbVO_3$-MoO_3 étudié par analogie laisse apparaître une phase isostructurale $Rb_xV_xMo_{1-x}O_3$ de paramètre $a = 12,86 \pm 0,03$ Å pour $x = 0,133$.

2° Pour $0,38 \leq x \leq 0,41$: ce domaine est celui de la phase de type brannérite. Cette phase β cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 9,470 \pm 0,008$ Å, $b = 3,658 \pm 0,003$ Å, $c = 7,640 \pm 0,005$ Å, $\beta = 101°40' \pm 10'$ et le groupe spatial $C2/m$. La densité mesurée ($d_{exp} = 3,58 \pm 0,02$ pour $x = 0,40$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_x = 3,63$) pour deux motifs $K_{0,40}V_{0,40}Mo_{0,60}O_3$ par maille.

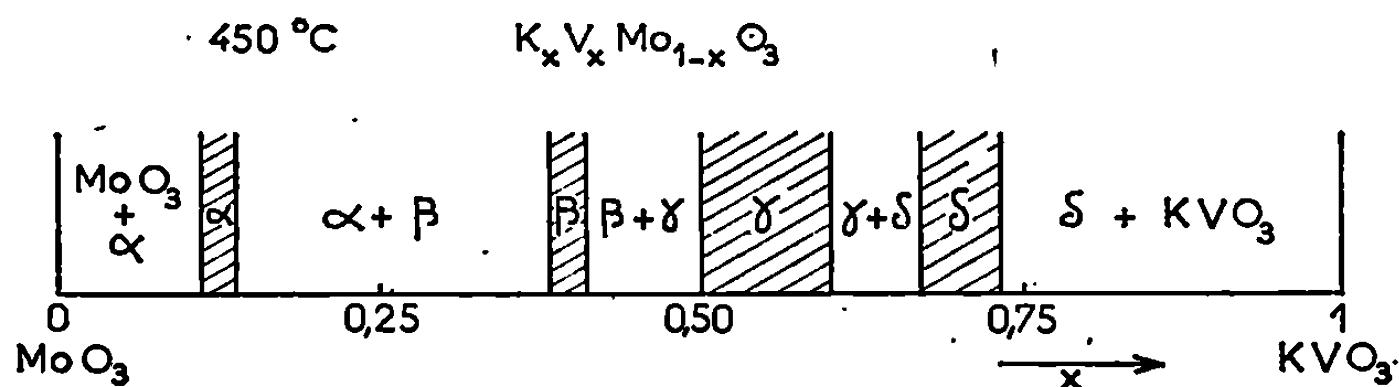
3° Pour $0,50 \leq x \leq 0,60$: dans ce domaine relativement important se forme une phase γ, qui fond de manière non congruente vers 530°C; au refroidissement apparaissent les deux phases β et δ de compositions limites. Nous avons rassemblé les distances réticulaires au tableau I.

TABLEAU I.

Phase γ.

d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
8,20	TF	3,34	m	2,588	f
6,69	F	3,19	f	2,232	f
5,63	m	3,09	m	2,046	f
4,09	f	3,07	m	1,849	f
3,37	m	2,937	m		

4° Pour $0{,}67 \leq x \leq 0{,}73$: la quatrième phase du système, que nous appellerons δ, présente un spectre de diffraction X original que nous avons pu indexer dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 16{,}40 \pm 0{,}01$ Å, $b = 3{,}654 \pm 0{,}008$ Å, $c = 9{,}42 \pm 0{,}01$ Å, $\beta = 107°58' \pm 15'$. Cette indexation permet de relever une règle d'existence pour les plans *hkl* : $h + k = 2n$.



Cette condition correspond aux groupes spatiaux C 2, C *m* ou C 2/*m*. La densité mesurée ($d_{exp} = 3{,}39 \pm 0{,}02$ pour $x = 0{,}69$) implique 8 motifs élémentaires par maille ($d_x = 3{,}40$).

Au cours de l'étude du système KVO_3-WO_3, que nous avons mené parallèlement, nous avons mis en évidence à 500°C une phase isotype $K_xV_xW_{1-x}O_3$ pour $0{,}70 \leq x \leq 0{,}75$, dont les données cristallographiques sont très voisines : $a = 16{,}50 \pm 0{,}01$ Å, $b = 3{,}673 \pm 0{,}008$ Å, $c = 9{,}47 \pm 0{,}01$ Å, $\beta = 108°44' \pm 15'$, $d = 3{,}83 \pm 0{,}02$, $d_x = 3{,}93$, $Z = 8$.

L'étude du système KVO_3-MoO_3 a révélé ainsi l'existence de quatre phases nouvelles $K_xV_xM_{1-x}O_3$, qui ont été caractérisées par voie radiocristallographique et dont les domaines d'homogénéité à 450°C ont été déterminés.

Une étude cristallographique approfondie est actuellement en cours en vue de préciser leur parenté structurale.

(*) Séance du 27 mai 1968.

(1) J. GALY, J. DARRIET et B. DARRIET, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 1477.
(2) R. RUH et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 974.
(3) B. DARRIET et J. GALY, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (en cours de parution).

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système métaphosphate de sodium-métaphosphate de cuivre.* Note (*) de Mlle **Marguerite Laügt**, M. **André Durif** et Mme **Claude Martin**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du diagramme d'équilibre $NaPO_3$-$Cu(PO_3)_2$ met en évidence un seul composé mixte : $CuNa_2(PO_3)_4$. Ce dernier est monoclinique avec une maille :

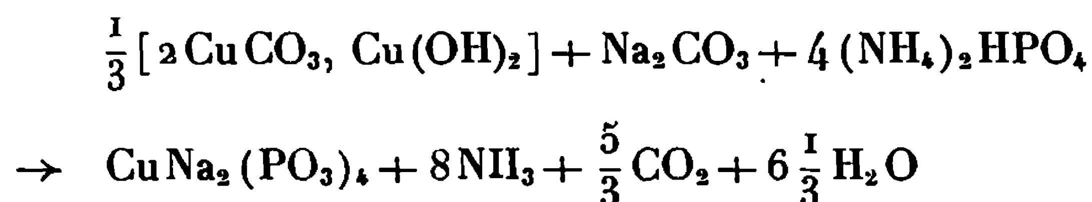
$$a = 9{,}398 \text{ Å}, \quad b = 13{,}30, \quad c = 7{,}717, \quad \beta = 95^\circ 37'$$

renfermant quatre unités moléculaires. Il cristallise dans l'un des deux groupes d'espace : Cc ou C 2/c. Il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies.

Le diagramme d'équilibre $NaPO_3$-$Cu(PO_3)_2$. — Ce diagramme a été établi en utilisant l'analyse thermique différentielle en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de métaphosphate de sodium et de tétramétaphosphate de cuivre calcinés durant quatre jours à des températures de l'ordre de 400°C. De fréquentes homogénéisations par broyage étaient effectuées durant ce recuit.

La représentation graphique de ce diagramme est donnée dans la figure explicitée par les tableaux I et II. Son allure générale est très voisine de celle obtenue pour le système KPO_3-$Cu(PO_3)_2$ (1). Comme dans ce dernier un seul composé défini à fusion congruente : $CuNa_2(PO_3)_4$ apparaît dans le système. L'analyse chromatographique montre qu'il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies.

Étude cristallographique du polyphosphate de sodium-cuivre. — Les échantillons destinés aux études de diffraction par la méthode des poudres ont été préparés suivant le schéma réactionnel :



$$\frac{1}{3}[2\,CuCO_3,\ Cu(OH)_2] + Na_2CO_3 + 4\,(NH_4)_2HPO_4$$
$$\rightarrow CuNa_2(PO_3)_4 + 8\,NH_3 + \frac{5}{3}CO_2 + 6\frac{1}{3}H_2O$$

une première calcination de quelques heures à 200°C est suivie d'un recuit de quelques jours à 650°C.

Les monocristaux sont préparés à 350°C dans un bain d'acide métaphosphorique.

L'étude des monocristaux par la méthode de Weissenberg montre que ce polyphosphate est monoclinique. Les extinctions observées :

h, k, l n'existent qu'avec $h + k = 2n$,
$h, 0, 0$ » » $h = 2n$,
$0, k, 0$ » » $k = 2n$,
$h, 0, l$ » » $h = 2n$ et $l = 2n$,

TABLEAU I.

Composition des zones numérotées de la figure 1.

I.........	$NaPO_3$	+ $CuNa_2(PO_3)_4$
II........	$NaPO_3$	+ liquide
III.......	$CuNa_2(PO_3)_4$	+ liquide
IV........	$CuNa_2(PO_3)_4$	+ $Cu(PO_3)_2$
V.........	$CuNa_2(PO_3)_4$	+ liquide
VI........	$Cu(PO_3)_2$	+ liquide
VII.......	liquide	

TABLEAU II.

Principales caractéristiques thermiques du diagramme.

Palier eutectique E_1	604°C
» » E_2	704 »
Fusion de $CuNa_2(PO_3)_4$	710 »

TABLEAU III.

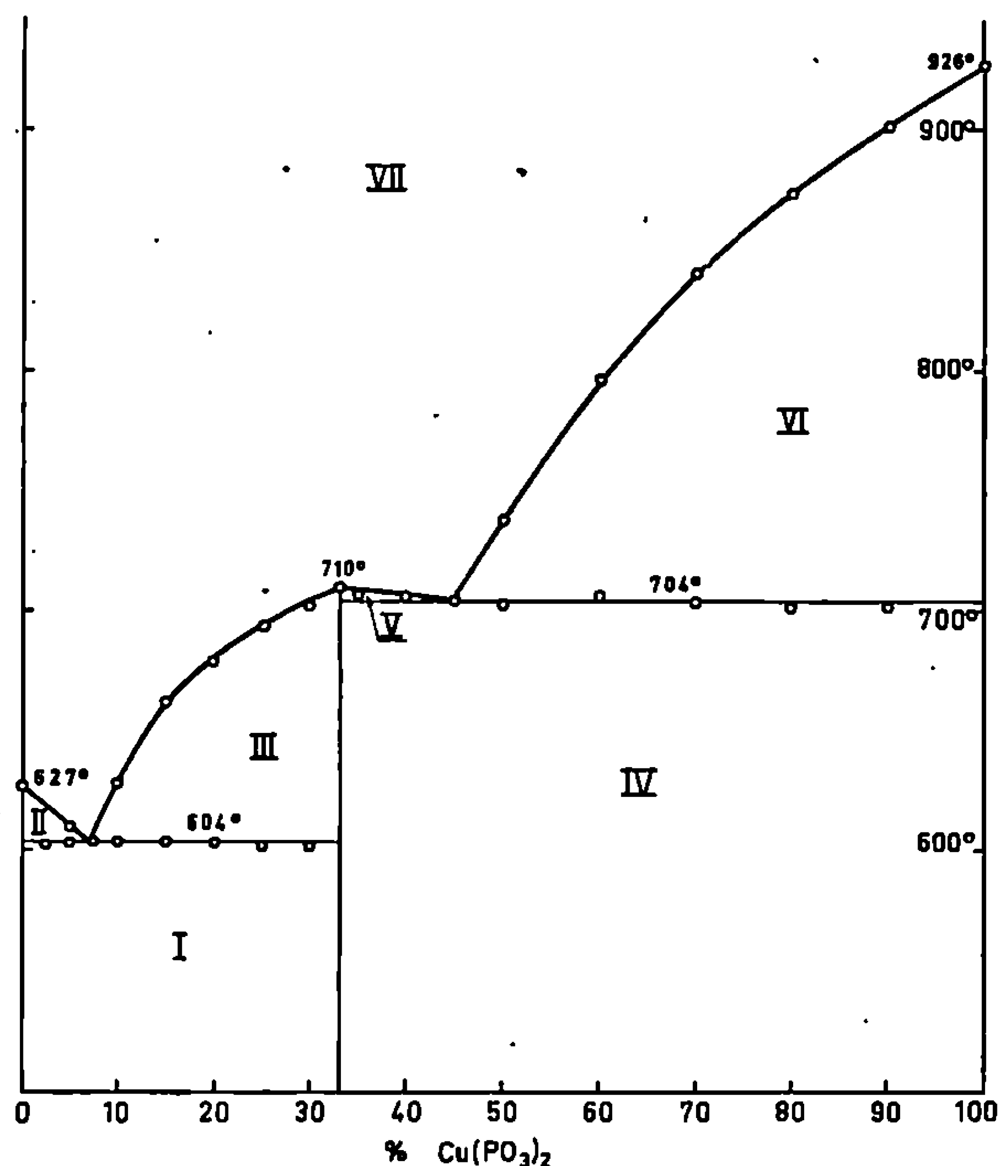
Dépouillement d'un diagramme de rayons X de $CuNa_2(PO_3)_4$.

h k l.	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	$I_{obs.}$	*h k l.*	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	$I_{obs.}$
1 1 0.....	7,63	7,64	35	3 3 0.....	2,547	2,548	14
0 2 0.....	–	6,65	0	0 4 2.....	2,508	2,512	4
1 1 $\bar{1}$.....	5,65	5,65	26	2 4 1.....		2,510	
1 1 1.....	5,21	5,21	35	3 1 $\bar{2}$.....	–	2,498	0
0 2 1.....	5,03	5,03	6	1 1 $\bar{3}$.....	–	2,487	0
2 0 0.....	4,67	4,67	9	3 3 $\bar{1}$.....	2,478	2,479	13
1 3 0.....	4,00	4,00	14	1 5 $\bar{1}$.....	2,445	2,446	3
0 0 2.....	3,83	3,84	74	1 5 1.....	–	2,407	0
2 2 0.....	–	3,82	0	0 2 3.....	2,387	2,388	6
1 3 $\bar{1}$.....	–	3,61	0	1 1 3.....	2,370	2,369	13
1 1 $\bar{2}$.....	3,54	3,55	71	3 3 1.....	2,361	2,362	13
2 2 $\bar{1}$.....	3,54	3,54		4 0 0.....	2,335	2,336	4
1 3 1.....	3,49	3,49	2	3 1 2.....	2,276	2,276	16
1 1 2.....		3,32		2 4 $\bar{2}$.....			
0 4 0.....	3,32	3,32	100	0 6 0.....	–	2,216	0
0 2 2.....		3,32		2 2 $\bar{3}$.....	–	2,210	0
2 2 1.....	–	3,32	0	3 3 $\bar{2}$.....	2,206	2,206	32
2 0 $\bar{2}$.....	3,12	3,12	31	4 2 0.....		2,204	
0 4 1.....	3,05	3,05	18	1 3 $\bar{3}$.....	–	2,198	0
3 1 0.....	–	3,03	0	4 2 $\bar{1}$.....	2,170	2,173	6
3 1 $\bar{1}$.....	2,926	2,918	5	2 4 2.....	2,156	2,156	9
2 0 2.....	2,832	2,832	79	1 5 $\bar{2}$.....		2,155	
1 3 $\bar{2}$.....		2,831		0 6 1.....	–	2,129	0
2 2 $\bar{2}$.....	–	2,823	0	1 3 3.....	–	2,116	0
3 1 1.....	2,733	2,733	20	1 5 2.....	–	2,102	0
1 3 2.....	–	2,714	0	4 0 $\bar{2}$.....	2,086	2,088	3
2 4 0.....	2,708	2,709	11	4 2 1.....	–	2,068	0
2 2 2.....	–	2,605	0	3 1 $\bar{3}$.....	2,054	2,054	4
2 4 $\bar{1}$.....	–	2,600	0	2 2 3.....	–	2,051	0
1 5 0.....	–	2,558	0	3 3 2.....	2,048	2,048	4

conduisent à deux groupes d'espace possibles : Cc ou $C\,2/c$. L'affinement des paramètres de maille à partir de diagrammes de poudre effectués sur chambre de Guinier, à la longueur du cobalt conduit aux dimensions suivantes :

$$a = 9{,}398 \pm 0{,}002\,\text{Å},\quad b = 13{,}304 \pm 0{,}005,\quad c = 7{,}717 \pm 0{,}002,\quad \beta = 95^\circ 37' \pm 5'.$$

Il y a quatre unités $CuNa_2(PO_3)_4$ par maille. Le tableau III donne le dépouillement d'un diagramme de ce composé. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.



Système $NaPO_3$-$Cu(PO_3)_2$.

Malgré l'analogie observée entre les formules chimiques, certaines dimensions des mailles et l'identité des groupes d'espace, il n'est pas encore possible d'affirmer l'isomorphie entre $CuK_2(PO_3)_4$ et $CuNa_2(PO_3)_4$.

(*) Séance du 20 mai 1968.

([1]) M. Laügt, J. C. Guitel, A. Durif et C. Martin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 741.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B.P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation anodique du méthanol en présence de carbures éthyléniques.* Note (*) de M. **Pierre Courbis**, transmise par M. Georges Champetier.

L'oxydation anodique du méthanol en présence de cyclohexène conduit au méthoxy-3 cyclohexène, que l'on peut facilement isoler du mélange réactionnel. Avec l'éthyl-1 cyclohexène, nous avons pu isoler le (méthoxy-1 éthyl)-1 cyclohexène, l'éthyl-1 méthoxy-3 cyclohexène et l'éthyl-1 méthoxy-6 cyclohexène; avec le méthyl-2 pentène-2, le méthyl-2 méthoxy-3 pentène-1, le méthyl-2 diméthoxy-2.3 pentane et le diméthoxy-2.2 pentane.

La littérature ne mentionne que peu de travaux relatifs à l'oxydation anodique du méthanol, en présence de substrats insaturés. Clauson-Kaas a montré qu'il était possible d'accéder au dihydro-2.5 diméthoxy-2.5 furanne à partir du furanne ([1]) ou de ses dérivés [([2]), ([3]), ([4])].

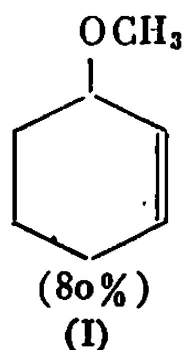
Cette réaction peut être étendue à certains carbures éthyléniques α-benzéniques [([5]), ([6]), ([7])] ou à certains carbures aromatiques comportant une chaîne latérale saturée ([8]). Il nous a paru intéressant d'étudier l'oxydation anodique du méthanol en présence de carbures éthyléniques.

La complexité des mélanges obtenus, dépend, pour une large part, de la structure du composé insaturé. Ainsi avec l'hexène-1 ou le méthyl-4 pentène-2, on aboutit à des mélanges ne comportant pas moins de cinq constituants en quantités sensiblement équivalentes.

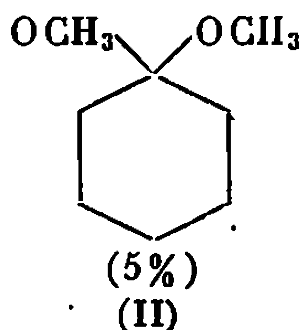
Dans d'autres cas, comme celui du cyclohexène, il se forme, avec un bon rendement, un produit prépondérant. Le procédé peut alors être utilisé pour la synthèse.

Les principaux résultats expérimentaux sont les suivants :

— avec le cyclohexène (la composition est donnée en poids pour-cent), on obtient le méthoxy-3 cyclohexène, le diméthoxy-1.1 cyclohexane.



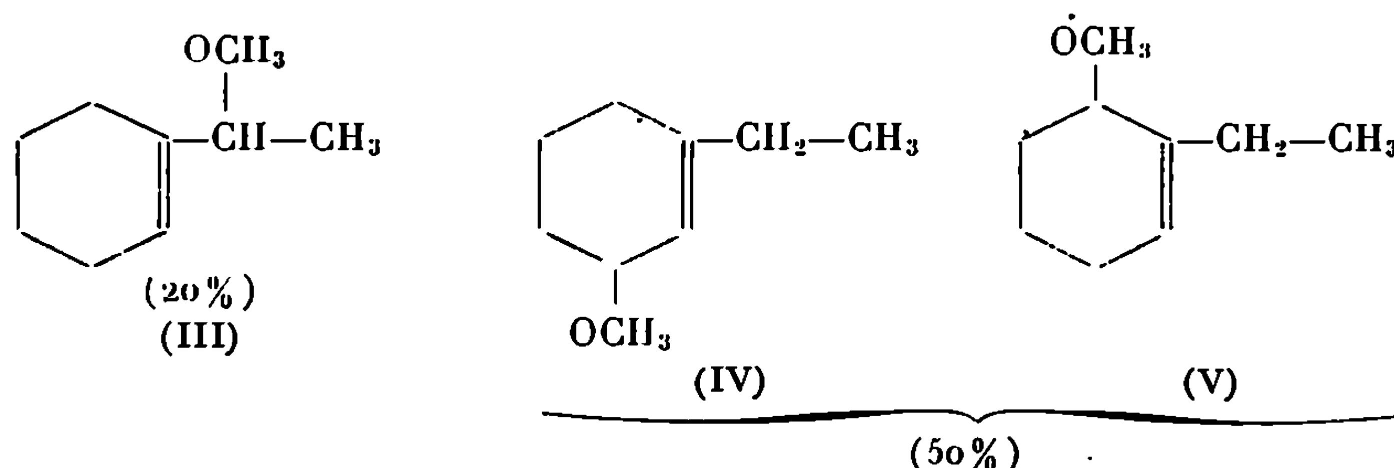
(80 %)
(I)



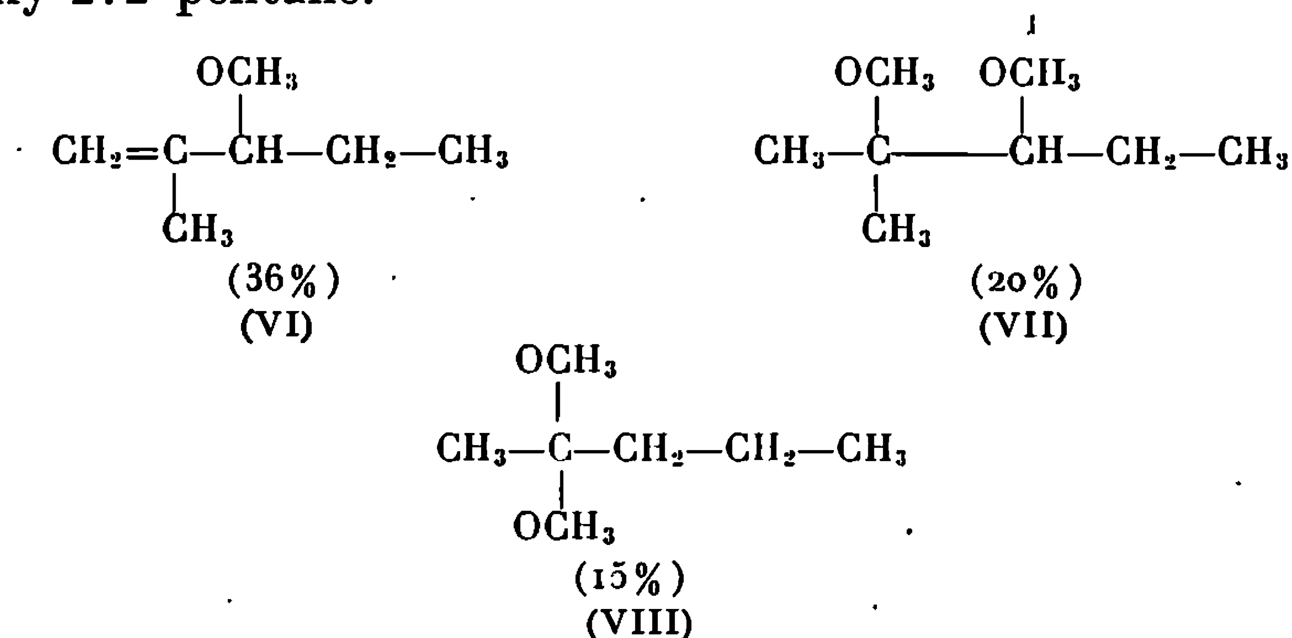
(5 %)
(II)

Il se forme également une faible quantité de méthoxycyclohexane (moins de 2 %);

— avec l'éthyl-1 cyclohexène, il a été possible d'isoler les trois produits de substitution en α de la double liaison, le (méthoxy-1 éthyl)-1 cyclohexène, l'éthyl-1 méthoxy-3 cyclohexène et l'éthyl-1 méthoxy-6 cyclohexène.



— avec le méthyl-2 pentène-2, nous avons pu identifier et isoler le méthyl-2 méthoxy-3 pentène-1, le méthyl-2 diméthoxy-2.3 pentane et le diméthoxy-2.2 pentane.



Les rendements sont très supérieurs à ceux que l'on obtient au cours de l'oxydation anodique de l'acétate de sodium en présence de carbures éthyléniques aliphatiques ([9]). A titre d'exemple, une électrolyse ayant duré 24 h, avec une intensité voisine de 0,8 A, nous a permis de préparer 18 g de méthoxy-3 cyclohexène.

Partie expérimentale. — La technique utilisée consiste à introduire le substrat insaturé dans une solution méthanolique de perchlorate et de méthoxyde de lithium, et à soumettre le mélange à l'électrolyse. La densité de courant utilisée est en général comprise entre 0,05 et 0,1 A/cm^2.

On obtient sensiblement les mêmes produits lorsqu'on opère en l'absence de méthoxyde ou de perchlorate de lithium. Nous avons cependant constaté que le perchlorate de lithium évite la formation de dépôts non conducteurs sur les électrodes.

La séparation des produits formés est effectuée, soit par distillation, soit par chromatographie préparative. Cette dernière technique, bien que très séduisante, ne permet pas toujours de récupérer une grande quantité de produits purs.

Les électrodes sont en platine. La cellule est constituée par un tube de 5 cm de diamètre, dans lequel un serpentin de refroidissement permet de maintenir une température uniforme. Après électrolyse, le mélange est jeté sur de la glace. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et fractionnée.

— *Cyclohexène :* méthoxy-3 cyclohexène ($C_7H_{12}O$). n_D^{22} 1,4538; d_4^{20} 0,910. R. M. calculée, 33,51; trouvée : 33,28.

La distillation permet, en outre, d'isoler une fraction représentant 15 % en poids environ du mélange brut.

Cette fraction ne donne qu'un pic en chloromatographie gazeuse (huile de silicone, carbowax 20 M, UCON-LB). La R. M. N. ayant montré que la fraction obtenue n'était pas pure, nous l'avons traitée par l'acide chlorhydrique à 10 %. On obtient alors deux produits.

Le spectre infrarouge révèle la présence des groupements $-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ et $\rangle C{=}O$, seule la cétone, qui s'est révélée être la cyclohexanone a pu être isolée.

— *Éthyl-1 cyclohexène :* Les produits ont été séparés par chromatographie gazeuse préparative. La R. M. N. a permis de confirmer sans ambiguïté la formule du (méthoxy-1 éthyl)-1 cyclohexène ($C_9H_{16}O$). n_D^{26} 1,4565; d_4^{26} 0,895.

R. M. calculée : 42,75, trouvée : 42,6, et l'existence des composés (IV) et (V) à l'état pur, mais il n'a pas été possible de les distinguer. Ces deux produits ont pour constantes physiques : n_D^{26} 1,4582; d_4^{26} 0,896 et n_D^{26} 1,4572; d_4^{26} 0,895.

— *Méthyl-2 pentène 2 :* Les produits ont été isolés par chromatographie gazeuse préparative. La structure des produits (VI) et (VII) a été établie par R. M. N. Le produit (VIII) traité par le dinitro-2.4 phénylhydrazine fournit une phénylhydrazone dont le point de fusion est 144°C, après plusieurs recristallisations.

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) N. Clauson-Kaas, F. Limborg et K. Glens, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 531.
(2) N. Clauson-Kaas, F. Limborg et P. Dietrick, *Ibid.*, 6, 1952, p. 545.
(3) N. Clauson-Kaas, *Ibid.*, 6, 1952, p. 556.
(4) N. Clauson-Kaas et Z. Tyle, *Ibid.*, 6, 1952, p. 667.
(5) T. Inoue, K. Koyama et T. Matsuoka, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1409.
(6) T. Inoue et S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 661.
(7) T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka et S. Tsutsumi, *Ibid.*, 40, 1965, p. 162.
(8) T. Inoue, K. Koyama et S. Tsutsumi, *Ibid.*, 37, 1964, p. 1597.
(9) P. Courbis et A. Guillemonat, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1435.

(*École de Chimie et Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

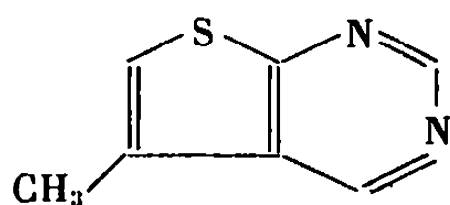
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthyl-5 thiéno-[2.3-d] pyrimidine et dérivés.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Jeanne-Marie Lecomte** et M. **Yves Le Guen**, transmise par M. Georges Champetier.

Synthèse de la méthyl-5 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine et de méthyl-5 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines mono- et disubstituées en 2, 4 et 6. Synthèse de dihydro-3.4 oxo-4 méthyl-5 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines N-substituées.

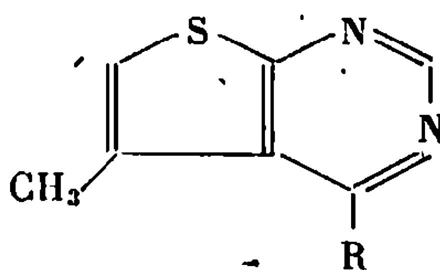
La méthyl-5 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (I) est préparée à partir de la chloro-4 méthyl-5 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine résultant de la chlorodéshydroxylation de la dihydro-3.4 oxo-4 méthyl-5 thiénopyrimidine [1]. On peut opérer par réduction catalytique avec l'hydrogène sous pression ordinaire en présence de charbon palladié. Cristaux blancs, F 66°; monochlorhydrate, F 185°; spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un doublet à $2,48.10^{-6}$ (protons méthyliques), un doublet à $7,12.10^{-6}$ (proton 6), deux singulets à 9,06 et $9,09.10^{-6}$ (protons 2 et 4). Une seconde méthode, indirecte, utilise l'hydrazino-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 195° obtenue par action de l'hydrazine sur la chloro-4 méthyl-5 thiénopyrimidine et qui est oxydée en solution dans l'éthanol alcalin par un courant d'oxygène selon la méthode d'Albert [2].

La méthyl-5 thiénopyrimidine (I) et la dihydro-3.4 oxo-4 méthyl-5 thiénopyrimidine (III) (R = H) se prêtent à des substitutions électrophiles par le brome. Les spectres de R. M. N. des dérivés obtenus montrent que les attaques se font sur le proton thiophénique en 6; méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 115°; spectre de R. M. N. (DMSO) : un singulet à $2,41.10^{-6}$ (protons méthyliques) et deux singulets à 9,09 et $9,24.10^{-6}$ (protons 2 et 4). Dihydro-3.4 oxo-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 243°; spectre de R. M. N. (DMSO) : un singulet à $2,41.10^{-6}$ (protons méthyliques) et un singulet à $8,09.10^{-6}$ (proton 2). Les réactions d'halogénodéshydroxylation faites sur la dihydro-3.4 oxo-4 méthyl-5 thiénopyrimidine et sur son dérivé bromé en 6 forment des thiénopyrimidines mono- et dihalogénées (II) et (IV) : bromo-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 165°; spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un doublet à $2,69.10^{-6}$ (protons méthyliques), un doublet à $7,21.10^{-6}$ (proton 6) et un singulet à $8,72.10^{-6}$ (proton 2). Dibromo-4.6 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 121°; chloro-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 116°. Les iodo-4 thiénopyrimidines sont accessibles par action de l'acide iodhydrique sur les dérivés chlorés en 4 : iodo-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 215° et iodo-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 151°.

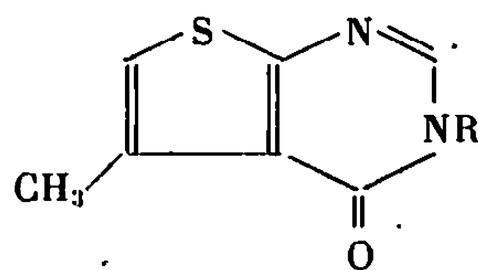
Les substitutions nucléophiles effectuées sur la méthyl-5 thiénopyrimidine chlorée en 4 ou dichlorée en 2 et 4 permettent d'introduire les groupes éther-oxyde, amine, et thioéther sur le cycle pyrimidinique [dérivés (II) et (VI)]. Méthoxy-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 100°; éthoxy-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 86°; *n*-propoxy-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 31°; *i*-propoxy-4 méthyl-5 thiénopyrimidine F 35°; *n*-butoxy-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 36°; phénoxy-4 méthyl-5 thié-



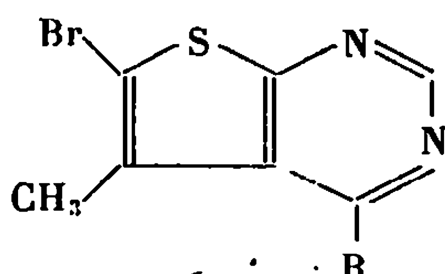
(I)



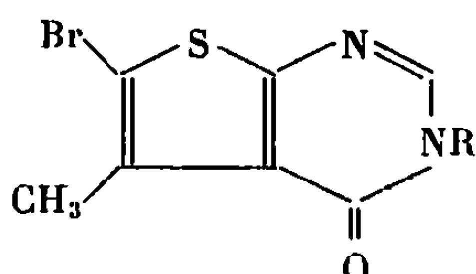
(II)



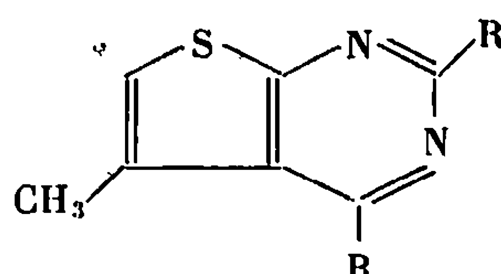
(III)



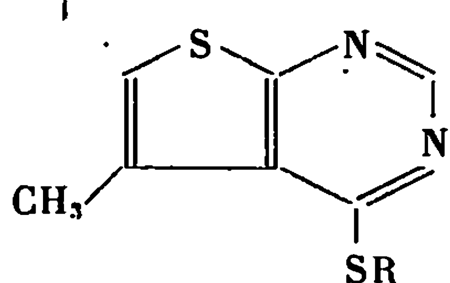
(IV)



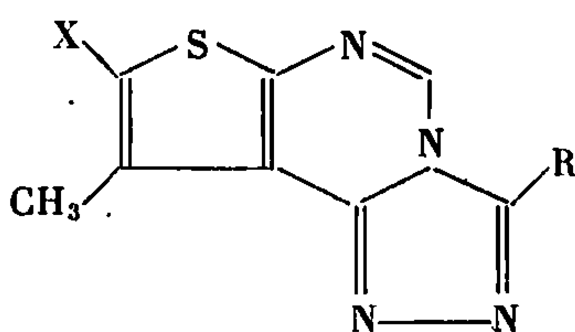
(V)



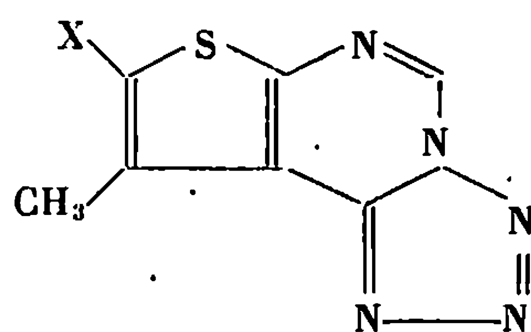
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

nopyrimidine, F 75°; N-pyrrolidino-4 méthyl-5 thiénopyrimidine (monochlorhydrate), F 205°; N-pipéridino-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 80°; phénylthio-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 95°; diméthoxy-2.4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 143° et diéthoxy-2.4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 114°. Avec la chloro-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, les attaques nucléophiles sont partielles et n'intéressent que l'halogène pyrimidinique [dérivés (IV)] : méthoxy-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 110°; éthoxy-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 98°; *n*-propoxy-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 98°; amino-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 315°; N-pyrrolidino-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 130°; N-pipéridino-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 122°; N-morpholino-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 114°; hydrazino-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 258°; et thio-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine, F 254°.

Les substitutions électrophiles du groupe lactame de la dihydro-3.4 oxo-4 méthyl-5 thiénopyrimidine et de son dérivé bromé en 6 conduisent à des oxodihydrothiénopyrimidines N-substituées (III) et (V) : diméthyl-3.5 oxodihydrothiénopyrimidine, F 132°; *n*-propyl-3 méthyl-5 oxodihydro-

thiénopyrimidine, F 93°; allyl-3 méthyl-5 oxodihydrothiénopyrimidine, F 95°; benzyl-3 méthyl-5 oxodihydrothiénopyrimidine, F 120°; phénacyl-3 méthyl-5 oxodihydrothiénopyrimidine, F 149°; carboxyméthyl-3 méthyl-5 oxodihydrothiénopyrimidine, F 280°; ester éthylique, F 110°; amide, F 265°, nitrile, F 149°; diméthyl-3.5 bromo-6 oxodihydrothiénopyrimidine, F 188°; benzyl-3 méthyl-5 bromo-6 oxodihydrothiénopyrimidine, F 134° et carboxamido méthyl-3 méthyl-5 bromo-6 oxodihydrothiénopyrimidine, F 290°.

En milieu alcalin, la thio-4 méthyl-5 thiénopyrimidine ([1]) subit des attaques électrophiles aboutissant à des structures (VII) : méthylthio-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 101°; benzylthio-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 92°; carboxyméthylthio-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 246°; ester éthylique, F 65°; β-cyanoéthylthio-4 méthyl-5 thiénopyrimidine, F 160°. L'hydrazino-4 méthyl-5 thiénopyrimidine est cyclisable en *s*-triazolothiénopyrimidine (VIII) (R = X = H), F 122° par l'acide formique et en tétrazolothiénopyrimidine (IX) (X = H), F 164° par l'acide nitreux. De même l'hydrazino-4 méthyl-5 bromo-6 thiénopyrimidine donne une diméthylbromo *s*-triazolothiénopyrimidine (VIII) ($R = CH_3$, X = Br), F 184° avec l'acide acétique et une méthylbromotétrazolothiénopyrimidine (IX) (X = Br), F 165° avec l'acide nitreux. Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 5 juin 1968.

([1]) A. M. Chacko, Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.) order n° 65.14230, *Dissert. Abstr.*, 26 (7), p. 3627.

([2]) A. Albert et G. Catterall, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1533.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés des α-silylcétones cycliques.* Note (*) de MM. **Robert Corriu** et **Joël Masse**, transmise par M. Henri Normant.

Dans deux précédentes Communications [(1), (2)], nous avons décrit la synthèse d'un certain nombre de cyclosilanes : le diphényl-2.2 sila-2 indane (I), le diphényl-2.2 sila-2 trihydro-1.3.4 naphtalène (III *a*), l'α-naphtyl-2 phényl-2 sila-2 trihydro-1.3.4 naphtalène (III *b*), et l'α-naphtyl-2 méthyl-2 sila-2 trihydro-1.3.4 naphtalène (III *c*).

Brook [(3), (4)] ayant synthétisé des α-silylcétones aliphatiques et montré que celles-ci possédaient des propriétés spectrales particulières ainsi qu'une réactivité chimique inhabituelle, nous nous sommes proposés de synthétiser des α-silylcétones cycliques racémiques et optiquement actives pour en étudier les propriétés optiques et le comportement chimique. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et au comportement de cétones racémiques.

Les composés (I), (III *a*), (III *b*) et (III *c*) traités par quatre équivalents de N-bromosuccinimide permettent d'obtenir le produit tétrabromé (II) à partir de (I), puis les dérivés tribromés (IV *a*), (IV *b*) et (IV *c*) à partir de (III *a*), (III *b*) et (III *c*) respectivement. Au cours de ces trois dernières réactions, le dérivé tétrabromé est d'abord obtenu, mais il perd spontanément une molécule d'acide bromhydrique pour donner le composé à trois atomes de brome correspondant. Lorsque les réactions de bromation sont conduites avec moins de quatre équivalents de NBS, il se forme un mélange complexe de produits dont la séparation est très difficile.

Les quatre composés bromés ont été hydrolysés en présence de CH_3COOAg en solvant acétone-benzène. L'hydrolyse de (II) aboutit à la coupure de la molécule et il est possible d'isoler du diphénylsilane diol. Les composés (IV *a*), (IV *b*) et (IV *c*) permettent d'obtenir les cétones correspondantes (V *a*), (V *b*) et (V *c*). Celles-ci sont cristallisées, colorées en orange et donnent avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, les hydrazones correspondants (F 221°, 130-135° avec décomposition et 232° respectivement).

D'autre part, ces cétones montrent les propriétés spectrales caractéristiques des α-silylcétones aliphatiques (5).

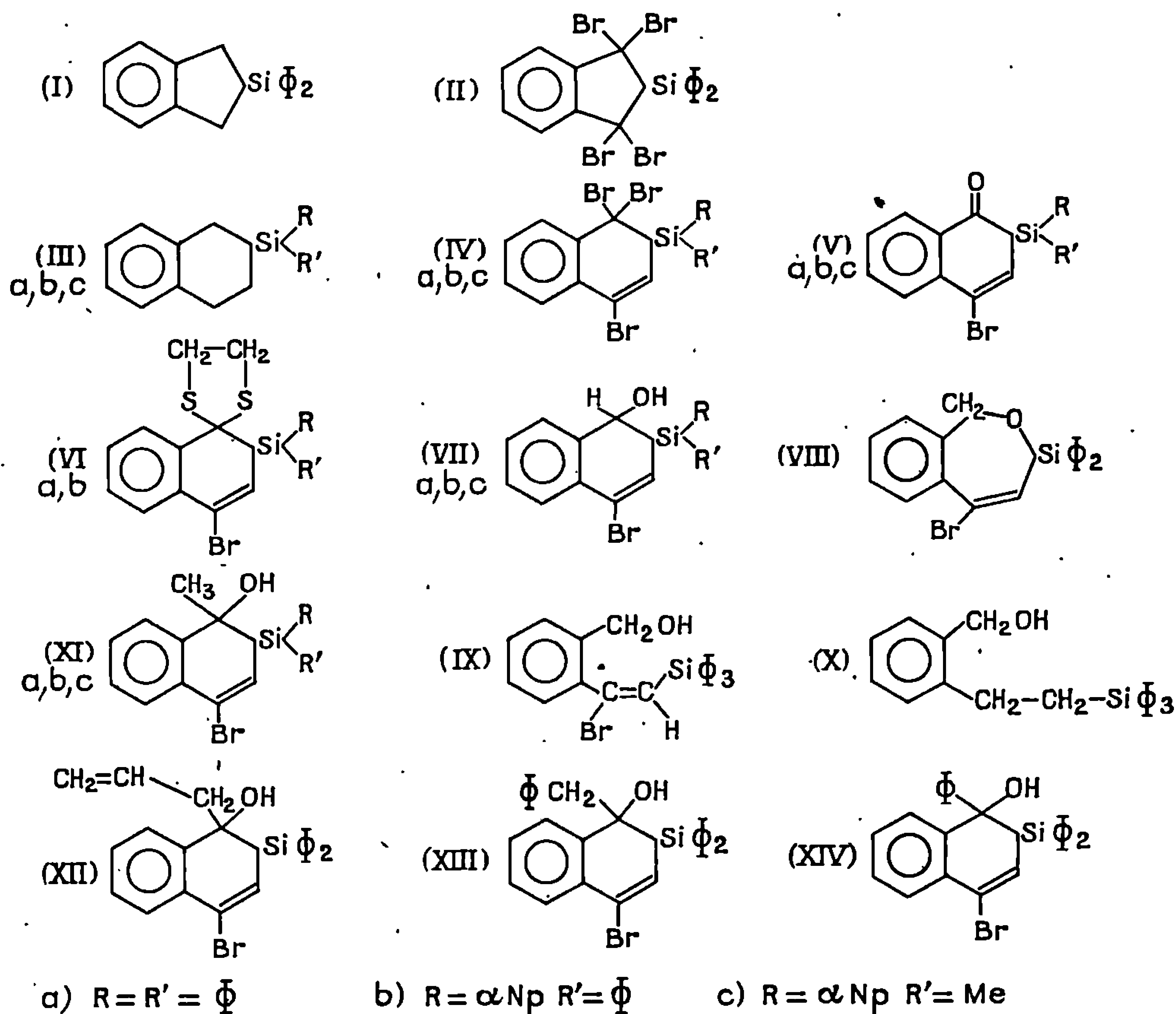
(V *a*) Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1620 et 1580 cm^{-1}; $\nu_{Si-\Phi}$ 1420, 1105 et 690 cm^{-1}.
Ultraviolet : $\lambda_{max}(\varepsilon)$, 496 (207), 467,5 (309), 444 (222), 254 (54 400),
(Cyclohexane) 247 (49 500), 218 (35 000).
R. M. N. : massif dû aux protons aromatiques pour $7 < \delta < 8,2.10^{-6}$.

(V *b*) Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1620 et 1580 cm^{-1}; $\nu_{Si-\Phi}$ 1425, 1105 et 690 cm^{-1}; $\nu_{Si-\alpha Np}$ 1505 cm^{-1}.
Ultraviolet : $\lambda_{max}(\varepsilon)$, 493 (224), 468 (351), 444 (250), 297,5 (12 300),
(Cyclohexane) 286 (15 200), 276 (13 700), 256 (41 200), 253 et 247 (44 900), 223,5 (77 400).

R. M. N. : massif des protons aromatiques pour $7 < \delta < 8{,}2.10^{-6}$.

(V *c*) Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1622 et 1585 cm^{-1} ; $\nu_{Si-\alpha Np}$ 1500 cm^{-1} ; ν_{Si-Me} 1250 cm^{-1}.
Ultraviolet : $\lambda_{max}(\varepsilon)$, 497 (161), 466 (294), 440 (217), 286 (9800),
(Cyclohexane) 252,5 (35700), 245,5 (35400), 227 (57500).
R. M. N. : protons aromatiques pour $7 < \delta < 8{,}1.10^{-6}$ CH_3 à $\delta = 0{,}8.10^{-6}$.

Le proton vinylique n'apparaît pas dans les spectres de R. M. N., nous avons donc prouvé chimiquement la structure des cétones (V *a*), (V *b*), puis déduit celle de (V *c*) par analogie. Par action de l'éthanedithiol en



présence d'éthérate de trifluorure de bore ([6]) sur les cétones, on forme quantitativement (VI *a*) et (VI *b*); ceux-ci sont ensuite traités par un excès de nickel de Raney dans un mélange de benzène et d'éthanol à reflux pendant une journée. On récupère alors les produits (III *a*) et (III *b*) identifiés par infrarouge, R. M. N., fusion et fusion mélangée. Ce traitement effectue donc la réduction du groupement carbonyle, de la double liaison et provoque l'hydrogénolyse de la liaison C—Br.

Des essais de réduction des fonctions cétoniques par la méthode de Clemmensen n'ont pas abouti. Il est à noter d'autre part, que ces cétones

sont très sensibles à la présence de bases et sont facilement détruites par ces dernières.

La réduction de (V *a*), (V *b*) et (V *c*) par AlH_4Li ou par Zn dans C_2H_5OH permet d'obtenir les α-silylcarbinols (VII *a*), (VII *b*) [8] et (VII *c*) [8]. Ceux-ci sont très sensibles à l'oxydation à l'air et dans les solvants éthérés, ils redonnent la cétone. En appliquant les méthodes générales d'isomérie des α-silylcarbinols en silyléthers [7], nous avons pu transformer le carbinol (VII *a*) en l'éther (VIII) par action de sodium dans l'éther anhydre ou par dissolution du carbinol dans la pyridine. Cette transformation se fait avec extension du cycle. Les autres alcools (VII *b*) et (VII *c*) donnent aussi lieu à cette transposition, mais nous n'avons pas pu isoler les éthers, ces derniers se décomposent très facilement dans le milieu réactionnel. L'éther (VIII) est facilement ouvert par C_6H_5MgBr pour donner l'alcool (IX), lequel est réduit en (X) par action du nickel de Raney.

Brook [3] a montré que le benzoyltriphénylsilane avait un comportement anormal vis-à-vis de C_6H_5MgBr. La réaction provoquait la coupure de la molécule sans addition du magnésien. Par contre, CH_3MgBr s'additionnait normalement.

Nous avons voulu voir quel était le comportement de nos cétones vis-à-vis de quelques organomagnésiens. Par action de $IMgCH_3$ sur (V *a*), (V *b*) et (V *c*), on obtient les alcools (XI *a*), (XI *b*) [8] et (XI *c*) [8]. Par contre, l'action de EtMgBr, *n*-C_3H_7MgBr et *n*-C_4H_9MgBr sur (V *a*) à la température ambiante fournit uniquement l'alcool de réduction (VII *a*). Cette réaction est quantitative et presque instantanée. Le bromure d'isopropylmagnésium donne aussi cet alcool, mais avec un rendement beaucoup plus faible. Lorsqu'on fait réagir sur la cétone (V *a*) le bromure d'allylmagnésium, le chlorure de benzylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium, on obtient respectivement les alcools (XII), (XIII) et (XIV) d'addition normale. Cependant, le rendement est plus faible et il se forme des produits de décomposition. Il est à noter que le bromure d'allylmagnésium s'additionne lentement sur cette cétone et seulement à reflux de l'éther. Il apparaît comme le moins réactif des magnésiens utilisés. La préparation des cétones optiquement actives est en cours.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) R. Corriu, B. Henner et J. Masse, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) R. Corriu et J. Masse, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1287.
(3) A. G. Brook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4373.
(4) A. G. Brook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5494.
(5) A. .G Brook, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1175.
(6) F. Sondheimer et D. Rosenthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3995.
(7) A. G. Brook et G. M. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 981.

(8) Ces alcools correspondent au mélange des deux diastéréoisomères.

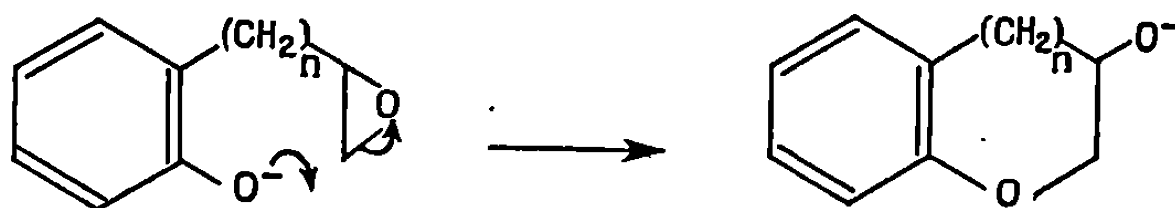
(Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série du benzofuranne.* Note (*)
de MM. **Michel Darnault**, **Guy Fontaine** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du méthylure de diméthylsulfoxonium sur les composés acylés aromatiques, *o*-hydroxylés et non énolisables, conduit directement aux hydroxy-3 coumarannes; ceci constitue une voie d'accès simple aux benzofurannes et aux coumaranones-3.

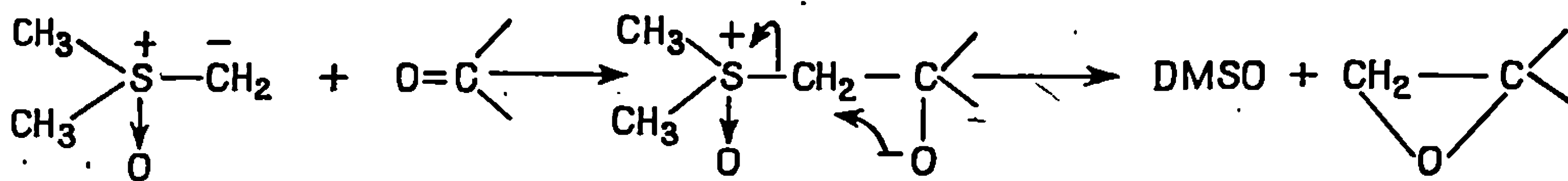
Plusieurs synthèses de la coumaranone-3 [(1), (2), (3)] et du benzofuranne [(4); (5), (6)] ont été décrites; elles font souvent appel à plusieurs étapes et à des matières premières d'accès difficile. La méthode que nous décrivons permet la synthèse, de façon simple, de ces composés.

Nous avons pensé que l'on pourrait accéder à des hétérocycles oxygénés accolés à un noyau aromatique selon le schéma réactionnel :



le cas le plus simple étant celui du coumaranol-3 ($n = 0$), l'ouverture d'époxydes-1.2 par les anions se faisant du côté le moins encombré. Lorsque l'on utilise un solvant comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), le caractère nucléophile de la fonction phénol est exalté, d'une part par une forte dissociation de la liaison ArO—H, et d'autre part par une solvatation spécifique du proton phénolique : l'ion ArO^- devient suffisamment basique pour ouvrir le cycle époxyde.

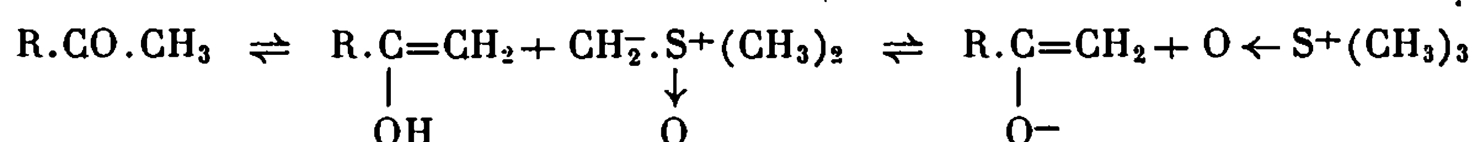
Il est facile d'obtenir les époxydes par action des ylures au soufre de Corey (7) sur les composés carbonylés :



Ainsi, l'action du méthylure de diméthylsulfoxonium sur l'*o*-méthoxybenzaldéhyde conduit, avec un rendement de 80 %, à l'*o*-méthoxyphényl-époxyéthane. Le même ylure, opposé à l'aldéhyde salicylique, fournit directement l'hydroxy-3 coumaranne. De la même façon, nous obtenons l'hydroxy-3 dihydro-2.3 naphto-(1',2'-3.2) furanne à partir du formyl-1 hydroxy-2 naphtalène.

Cette méthode est toutefois limitée par la possibilité d'accéder aux époxydes par la méthode de Corey : leur formation suppose l'attaque nucléophile du carbonyle par le méthylure, et la méthode est en défaut dans le cas de composés carbonylés énolisables. En milieu DMSO, l'équilibre des formes tautomères cétone et énol est fortement déplacé vers l'énol, et le carbone porteur de l'hydroxyle ne peut plus subir l'attaque de l'ylure. Tous les essais de cyclisation de l'*o*-hydroxyacétophénone ont échoué, ainsi que ceux effectués avec les *o*-hydroxybenzylcétones énolisables. Nous étudions actuellement le comportement de composés du type (*o*) $HO-C_6H_4-CR_2-CHO$.

Corey explique les échecs observés avec les cétones énolisables par une capture du proton énolique par l'ylure :



Cette hypothèse est peut-être trop schématique, car ici le proton phénolique, plus acide qu'un proton d'énol, ne subit pas ce transfert en milieu DMSO. En effet, si l'on admettait la formation totale d'un ion phénate par capture du proton par le méthylure, les rendements devraient être faibles lorsque celui-ci est pris en quantité stœchiométrique. Or, dans la série du naphtofuranne, ils sont de l'ordre de 85 %.

L'énolisation semble moins grande dans le cas de la chromanone-4 que dans celui de l'acétophénone : opposée au réactif de Corey, elle conduit (20 %) à l'époxyde attendu, dont la transposition thermique ou acide fournit le formyl-4 chromanne [9].

Il est également impossible de préparer l'époxyde lorsque la charge positive du carbone du carbonyle est inhibée par effet mésomère : un groupe méthoxyle placé en ortho ou en para de la chaîne carbonylée induit la formation d'un ion énolate insensible à toute attaque nucléophile. Dans les conditions décrites, la *p*-méthoxybenzophénone et, *a fortiori*, l'hydroxy-2 méthoxy-4 benzophénone restent inaltérées. Cet échec est à rapprocher de celui observé par Porter [8] dans la réduction photochimique de la *p*-aminobenzophénone en milieu polaire.

Par contre, un méthoxyle en méta n'apporte aucune perturbation, et l'orthovanillal conduit régulièrement à l'hydroxy-3 méthoxy-7 coumaranne. La benzophénone elle-même conduit (90 %) au diphényl-1.1 oxiranne : ce n'est donc pas pour des raisons stériques que la réaction échoue dans les cas mentionnés plus haut.

Les cétones du type $Ar.CH_2.CH_2.CO.R$ fournissent l'époxyde avec des rendements de 80 %, mais un hydroxyle en ortho est alors trop éloigné du motif époxyde pour que la cyclisation en homochromanol-3 ait lieu.

La méthode proposée semble ainsi d'application limitée; nous en étudions l'extension aux analogues azotés et sulfurés du coumaranne.

PRODUITS OBTENUS :

Hydroxy-3 coumaranne, $É_1$ 90°; F 77°; Rdt 53 %.

Benzofuranne, É 167°, en accord avec [10].

Coumaranone-3, par oxydation chromique du coumaranol, F 100 et 102° [11].

Hydroxy-3 méthoxy-7 coumaranne, $É_{0,2}$ 123°; F 66° (éther de pétrole). Analyse : $C_9H_{10}O_3$, calculé %, C 65,05; H 6,07; trouvé %, C 65,19; H 6,32. Ce composé est déshydraté quantitativement en :

Méthoxy-7 benzofuranne identifié par analyse et spectre de R. M. N.

Hydroxy-3 dihydro-2.3 naphto-(1'.2'-3.2) furanne, F 103°; Rdt 87 %. Analyse : $C_{12}H_{10}O_2$, calculé %, C 77,40; H 5,41; trouvé %, C 77,19; H 5,47. Spectre de R. M. N. : singulet à $2,3.10^{-6}$ (H du —OH), multiplet à $4,5.10^{-6}$ (2 H en C_2), triplet à $5,65.10^{-6}$ (H en C_3).

Naphto-(1'.2'-3.2) furanne, par déshydratation du précédent. F 60°. Litt. [12], F 65°. Analyse : $C_{12}H_8O$, calculé %, C 85,69; H 4,79; trouvé %, C 85,25; H 5,01.

Benzo-(4.5) coumaranone-3, F 132° (alcool). Litt. [13], F 133°. Analyse : $C_{12}H_8O_2$, calculé %, C 78,25; H 4,38; trouvé %, C 78,93; H 5,01.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) L. HIGGINBOTHAM et H. STEPHEN, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 1534.
(2) A. SONN, *Chem. Ber.*, 50, 1917, p. 1262.
(3) A. K. BO et P. YATES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4703.
(4) G. KOMMPA, *Chem. Ber.*, 26, 1893, p. 2968.
(5) J. ENTEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4152.
(6) A. C. COPE et R. T. KELLER, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 141.
(7) E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 867; 87, 1965, p. 1353.
(8) G. PORTER et P. SUPPAN, *Proc. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4148.
(9) G. FONTAINE, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1967.
(10) E. A. SHOTT-LVOVA et Y. R. SURKIN, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 12, 1938, p. 479.
(11) K. FRIES et W. PLAFFENDORF, *Chem. Ber.*, 43, 1910, p. 212.
(12) R. STOERMER, *Ann. Chem.*, 312, 1900, p. 308.
(13) B. H. INGHAM, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 895.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

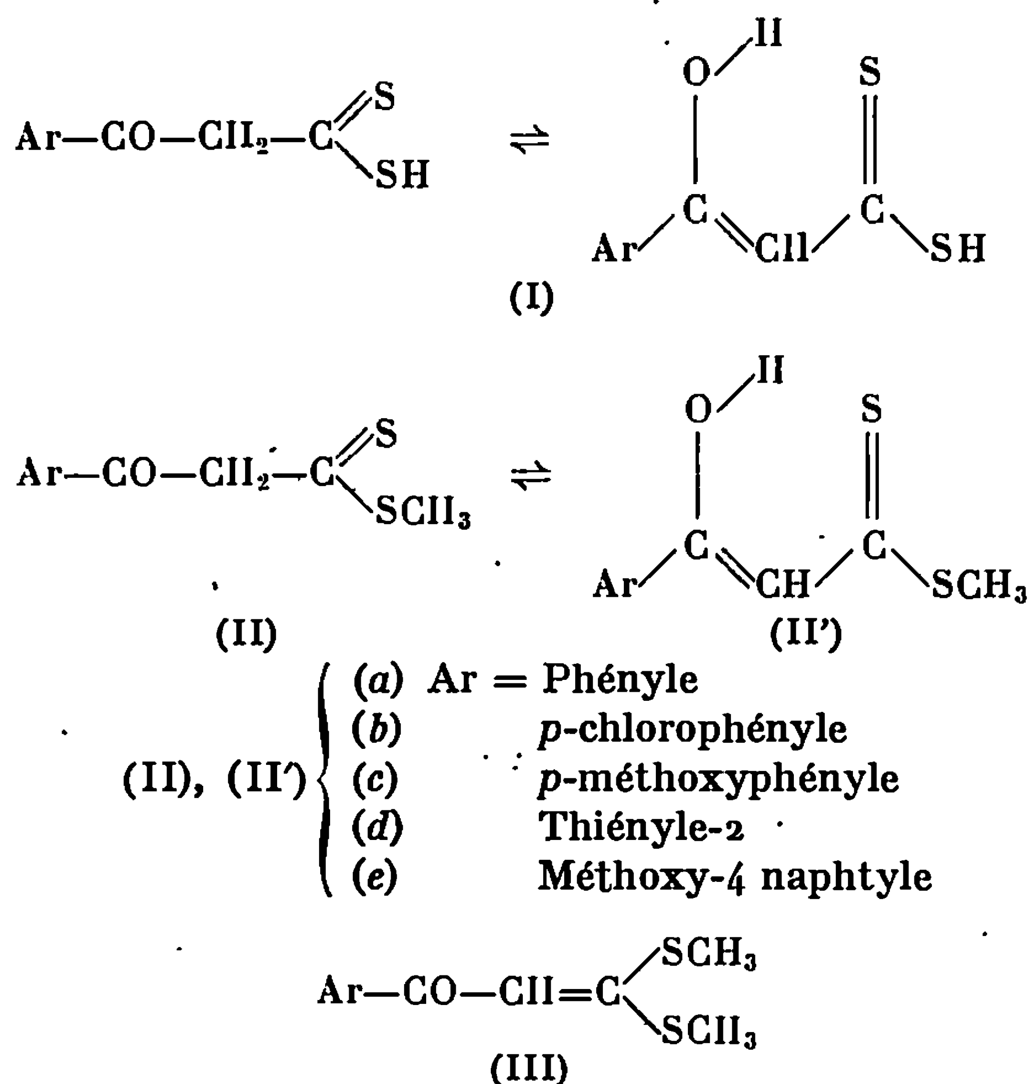
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de composés β-dithiocarbonylés : synthèse de perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.* Note (*) de
MM. **Guy Duguay, Jean-Paul Biton** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Des perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium ont été obtenus à partir d'aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioates de méthyle ou à partir d'aryl-1 bis-(méthylthio)-3.3 propène-2 ones-1.

Dans l'un et l'autre cas on fait d'abord agir le pentasulfure de phosphore dans le sulfure de carbone, puis l'acide perchlorique en solution acétique.

Les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium avaient été obtenus jusqu'ici par réaction d'halogénure ou de sulfate de méthyle sur des dithiole-1.2 thiones-3 antérieurement formées. Bien que les structures correspondantes aient été suffisamment établies, il semble qu'aucun recoupement de structure n'ait été recherché par d'autres voies. Dans ce travail nous avons obtenu les perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium en créant le cycle dithiolique sur des enchaînements connus préalablement synthétisés.

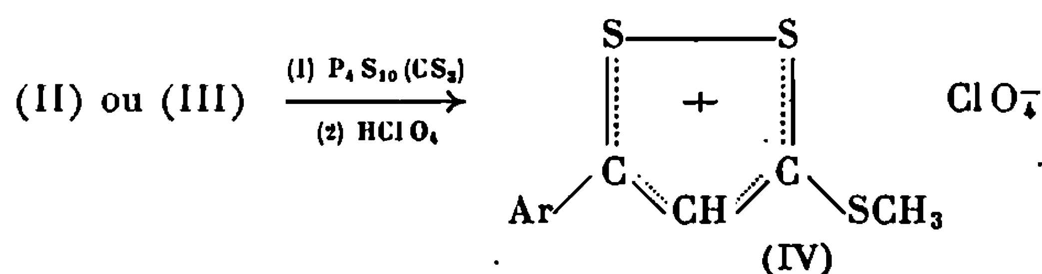
La monométhylation des dithioacides β-cétoniques (I) conduit aux aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioates de méthyle (II). La diméthylation fournit les aryl-1 bis-(méthylthio)-3.3 propène-2 ones-1 (III) ([1]) :



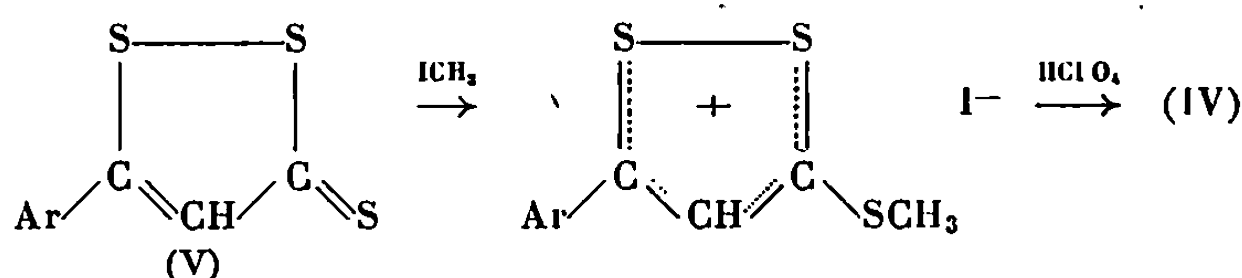
Thuillier et Vialle ([1]) ont étudié la sulfuration par le pentasulfure de phosphore des dérivés (II) et (III) en utilisant le plus souvent comme

solvants le benzène ou le xylène. Dans ces conditions la réaction entraîne la perte d'un groupement méthyle (II) ou de deux groupements méthyle (III) : il en résulte une dithiolethione (V).

En opérant à plus basse température (solvant : sulfure de carbone) nous avons obtenu des cations aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium isolés sous forme de perchlorates (IV). Le rendement de la réaction, calculé à partir de (II) ou de (III), est de l'ordre de 60 %.



La structure des perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium, suggérée par les spectres de R.M.N., a été confirmée à partir d'une méthode de préparation connue :



Hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle (II′ *a*). F 63-65° [2]. Le spectre de R.M.N. n'a pas décelé la présence de la forme tautomère (II *a*).

p-chlorophényl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle (II′ *b*). F 80-82°. Le spectre de R.M.N. révèle des traces de la forme tautomère (II *b*). Ce composé semble s'oxyder rapidement à l'air.

Hydroxy-3 p-méthoxyphényl-3 propène-2 dithioate de méthyle (II′ *c*). F 75-77°.

Analyse : $C_{11}H_{12}O_2S_2$, calculé %, C 54,97; H 5,03; S 26,68; trouvé %, C 55,10; H 5,11; S 26,77.

Hydroxy-3 thiényl-2′ : 3 propène-2 dithioate de méthyle (II′ *d*). F 51-53°. Le spectre de R.M.N. montre que la forme (II *d*) est présente dans la proportion de 15 % environ.

Analyse : $C_8H_8OS_3$, calculé %, C 44,41; H 3,73; S 44,46; trouvé %, C 44,31; H 3,76; S 44,38.

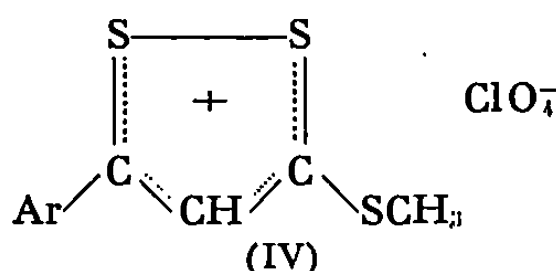
Les spectres de R.M.N. ($CDCl_3$) des aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioates de méthyle font apparaître les singulets relatifs aux groupements méthyle vers $2,6.10^{-6}$-$2,7.10^{-6}$, les singulets relatifs aux protons éthyléniques vers $6,8.10^{-6}$-$6,9.10^{-6}$ et les singulets des protons des groupements

hydroxyle vers 14,95.10⁻⁶-15,00.10⁻⁶. Les groupements méthylène des formes tautomères (II) se situent vers 4,6.10⁻⁶.

Bis-(méthylthio)-3.3 (*méthoxy*-4 *naphtyl*)-1 *propène*-2 *one*-1 (III *e*). F 130°. Analyse : $C_{16}H_{16}O_2S$, calculé %, C 63,12; H 5,29; S 21,07; trouvé %, C 62,80; H 5,48; S 20,83.

Les composés (II) et (III) ont été sulfurés par le pentasulfure de phosphore dans le sulfure de carbone. Après 3 h d'ébullition, on chasse le sulfure de carbone et reprend le résidu par une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique cristallisable. On laisse en contact, à température ambiante, une nuit. La solution précédente est alors chauffée au bain-marie puis filtrée sur verre fritté pour éliminer les impuretés. Le filtrat est ensuite dilué par de l'eau. Le perchlorate d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium précipite : il est cristallisé dans l'acide acétique.

Perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.



	Ar.	Formule brute.	F (°C).	Analyse. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
(*a*).......	C_6H_5	$C_{10}H_9ClO_4S_3$	173-175	36,97	37,30	2,79	2,76
(*b*).......	*p*-ClC_6H_4	$C_{10}H_8Cl_2O_4S_3$	203-206	33,43	33,95	2,24	2,31
(*c*).......	*p*-$CH_3OC_6H_4$	$C_{11}H_{11}ClO_5S_3$	210-211	37,23	37,22	3,12	3,22
(*d*).......	S	$C_8H_7ClO_4S_4$	187-189	29,04	29,22	2,13	2,18
(*e*).......	CH_3O—	$C_{15}H_{13}ClO_5S_3$	176-178	44,49	44,67	3,24	3,29

Les perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium (IV *a*), (IV *b*), (IV *c*) et (IV *d*) ont été obtenus à partir des aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioates de méthyle et des aryl-2 bis-(méthylthio)-3.3 propène-2 ones-1 correspondants. Le perchlorate (IV *e*) a été cyclisé à partir de (III *e*). Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessus.

Les spectres de R.M.N. (CF_3COOD) des perchlorates précédents comportent des singulets correspondant aux groupements méthyle vers

3,08.10^{-6}-3,12.10^{-6} et des singulets correspondant aux protons dithioliques vers 8,08.10^{-6}-8,30.10^{-6}.

N. B. — Les positions des signaux en R.M.N. sont indiquées en parties par million par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne ($\delta = 0$).

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187 et 2194.

(2) M. Saquet et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2841.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les valeurs des moments dipolaires de six amines : Orientation spatiale de ces vecteurs et valeur du moment apparent de liaison azote-carbone.* Note (*) de MM. **Raphaël Favier** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse des valeurs des moments dipolaires de six amines aliphatiques conduit aux résultats suivants : la pyrrolidine présente un moment apparent de liaison N—C de 1 D, considérable par rapport à la valeur de 0,45 D obtenue dans les autres cas. La valeur de l'angle que le moment global de cette molécule forme avec la direction H—N (65° environ) paraît importante si on la compare aux valeurs obtenues pour les autres amines.

Les structures des amines (pyrrolidine, pipéridine, N-méthylpyrrolidine, N-méthylpipéridine) dont nous avons mesuré le moment dipolaire dans le cyclohexane sont actuellement connues. Dans tous ces composés on peut admettre que l'atome d'azote possède l'état d'hybridation sp^3 et que les angles C—N—C ou C—N—H sont environ de 108° ([1]).

Dans ces conditions, il est possible de décomposer le moment dipolaire de ces amines en divers moments de liaisons ou de groupements et, aussi, préciser l'orientation spatiale du vecteur figurant le moment global de ces molécules : pour que cette étude soit complète, nous avons dû aussi mesurer les moments de deux amines acycliques (diéthylamine et triéthylamine).

Dans le cas des amines secondaires et tertiaires étudiées, on peut considérer le moment global, μ, comme résultant de la combinaison du moment de la liaison N—H ou N—CH_3, μ_1, et de deux vecteurs portés par les deux liaisons N—C, que nous désignerons par μ_2.

Nous pouvons alors établir les relations suivantes :

$$\mu^2 = \mu_1^2 + 2\mu_2^2 + 4\mu_1\mu_2\cos\varphi + 2\mu_2^2\cos\varphi, \qquad \text{(I)}$$

$$\cos\psi = \frac{\mu_1 + 2\mu_2\cos\varphi}{\mu}, \qquad \text{(II)}$$

où φ désigne l'angle C—N—C ou H—N—C, et ψ, l'angle que forme le moment global avec la direction H—N (ou CH_3—N).

A partir des données expérimentales (μ global), la relation (I) permet donc d'évaluer le moment μ_2 ; la relation (II) donne la valeur de l'angle ψ, si l'on dispose de la valeur de μ(N—H), μ_1.

En fait, le moment μ_2 regroupe le moment de la liaison N—C, μ(N—C), et μ_3, somme des projections des moments de liaisons C—H, μ(C—H).

On peut évaluer μ_3, successivement, dans les cas considérés :

a. amines acycliques :

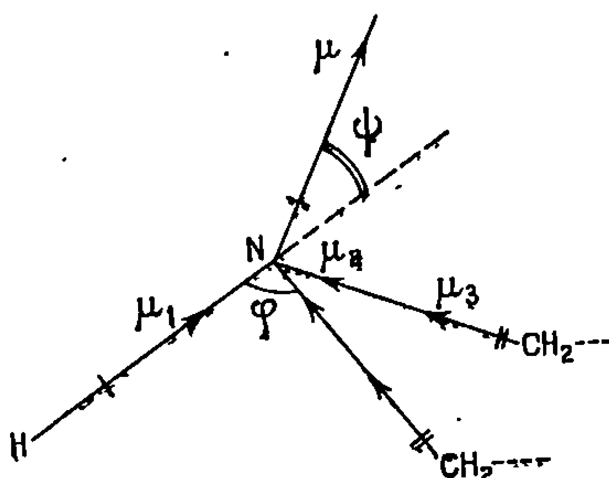
$$\mu_3 = \mu(C-H);$$

b. amines cycliques :

$$\mu_3 = \frac{\mu(C-H)\cos\frac{\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}.$$

Si l'on admet que la valeur de $\mu(C-H)$ est de l'ordre de 0,3 D (orienté $\overset{+}{H} \rightarrow \overset{-}{C}$), on trouve, pour les amines cycliques, $\mu_3 = 0,2$ D, tandis que pour les amines acycliques $\mu_3 = 0,3$ D.

On aura donc, par différence, la valeur apparente du moment, $\mu(N-C)$, de la liaison N—C : $\mu(N-C) = \mu_2 - \mu_3$.



Pour les besoins de nos calculs, nous avons déduit la valeur du moment de liaison $\mu(N-H)$ de la valeur du moment de l'ammoniac, et celle de $\mu(N-CH_3)$ de la valeur du moment de la triméthylamine [à 25°C, $\mu(NH_3) = 1,41$ D; $\mu(Me_3N) = 0,86$ D [1]]. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats de nos mesures et de nos calculs.

Amines.	μ global.	μ_2.	μ(N—C).	ψ.
Triéthylamine	0,81 ± 0,05 (*a*)	0,75	0,45 ± 0,04	71°
Diéthylamine	1,13 ± 0,015 (*a*)	0,78	0,48 ± 0,08	46° ± 5°
Pipéridine	1,10 ± 0,015 (*b*)	(0,58)	(0,38)	(31°)
Pyrrolidine	1,33 ± 0,015 (*b*)	1,21	1,01 ± 0,04	65° ± 2°
N-méthylpipéridine	0,76 ± 0,05 (*b*)	-0,65	0,45 ± 0,30	58 ± 20
N-méthylpyrrolidine	0,80 ± 0,05 (*b*)	0,72	0,52 ± 0,15	63 ± 10

Nous avons déjà décrit [2] les conditions dans lesquelles les valeurs (*b*) ont été mesurées Les valeurs (*a*) ont été mesurées dans les mêmes conditions.

a. Comparaison des valeurs de $\mu(N-C)$. *Évaluation du moment de liaison apparent* $\mu(N-C)$ *dans une série d'amines.* — On constate que, à l'exception de la pyrrolidine, toutes les amines secondaires et tertiaires examinées, cycliques ou acycliques, présentent une même valeur du moment $\mu(N-C)$, de l'ordre de 0,45 D, en bon accord avec celle que l'on peut calculer à

partir des données de Aroney et Le Fèvre ([1]) sur la triméthylamine [nous avons trouvé dans ce dernier cas, $\mu(N-C) = 0{,}50$ D]. Ce fait indiquerait donc que, dans ces molécules, les moments induits dans les groupements hydrocarbonés par le groupement fonctionnel polaire sont identiques puisque cette valeur $\mu(N-C)$ ne traduit pas uniquement l'asymétrie électrique de la liaison N—C. Par contre, ce moment est considérablement exalté dans la pyrrolidine ce qui traduit, dans le cycle de ce composé, l'existence de moments induits considérables qui s'additionnent aux moments de liaison proprement dits.

b. Orientation spatiale du moment dipolaire des molécules de la série d'amines considérée. — Compte tenu des valeurs numériques ayant servi aux calculs, il se révèle que les valeurs de ψ sont assez précises sauf dans le cas de la pipéridine (où la valeur de ψ est peu significative) et de la N-méthylpipéridine ($\Delta\psi = \pm 20°$). On retrouve dans la triéthylamine un moment global évidemment orienté suivant l'axe de symétrie de la molécule; la valeur de ψ trouvée dans le cas de la diéthylamine est en très bon accord avec celle donnée par Aroney et Le Fèvre ([1]) pour la diméthylamine.

Dans le cas de la pipéridine et de son dérivé méthylé il est difficile de conclure; mais on voit que, dans la pyrrolidine et son dérivé méthylé, le moment global a une orientation différente de celle trouvée dans le cas des autres amines : on peut admettre une valeur moyenne de ψ de l'ordre de 65° pour les composés pyrrolidiniques.

(*) Séance du 29 avril 1968.

([1]) M. Aroney et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3002.
([2]) R. Favier et M. Gomel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1368.

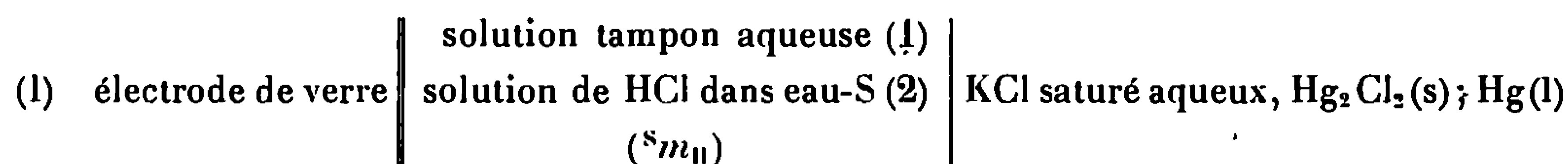
(*Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V,
avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur des déterminations de pH en milieu hydroorganique, à diverses températures, au moyen de piles galvaniques avec transport.*

Note (*) de M. **Gérard Douhéret** et Mlle **Anne-Marie Goyer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation de solutions tampons aqueuses pour l'étalonnage, à la température T, de la chaîne : électrode de verre || $HCl(^{ST}m_{H}$, dans eau-S, à la température T), Hg_2Cl_2; Hg, implique, en vue de la relation correcte des données opérationnelles à l'échelle théorique $p(^{ST}a_{H})$ spécifique à la fois du solvant et de la température considérés, la connaissance de paramètres correctifs $^{ST}\delta_T$, représentant principalement les variations de la tension de diffusion Φ_{l} et du potentiel chimique normal μ^0_H de l'ion hydrogène, au cours du passage de la solution étalon à la solution de mesure. On a procédé à la détermination de ces termes, pour plusieurs systèmes eau-méthanol, aux températures de 35, 25, 15 et 5°C.

Des déterminations de pH, précédemment réalisées à 25°C, dans divers systèmes binaires hydroorganiques [(1), (2)] au moyen de piles galvaniques avec transport du type :



ont montré la nécessité de corriger par des termes $^{S}\delta$ et $^{S}\delta'$ les indications expérimentales, fournies par l'appareillage dans les milieux autres que l'eau, dans le cas où le couple d'électrodes mesure-référence est étalonné avec des solutions tampons aqueuses.

On parvient ainsi à l'échelle théorique $p(^{S}a_{H})$.

Si l'on substitue en effet à la solution tampon aqueuse (1) une solution (2) d'acide chlorhydrique, de molalité $^{S}m_{H}$, dans le solvant considéré S, les termes correctifs doivent englober :

1° La variation $^{1}\Delta^{2}\Phi_{l}$ de la tension de diffusion à l'interface KCl saturé aqueux | solution étudiée (1 ou 2), inhérente aux piles à jonction liquide.

2° La variation du potentiel chimique normal μ^0_H de l'ion hydrogène, conséquence du changement de milieu.

3° La variation éventuelle du potentiel normal de l'électrode de verre, traduite par un facteur empirique $^{1}\Delta^{2}E^{0}_{v}$, qui fera qu'une certaine approximation affectera $^{S}\delta$ et $^{S}\delta'$.

Le fait d'effectuer les mesures à une température T, différente de 25°C, pose un problème de changement de référence analogue à celui du changement de milieu. L'activité chimique est en effet, par définition, une caractéristique isotherme des propriétés des solutions, puisque l'état

d'une solution à une température donnée est pris comme état normal; l'état des ions dans des solutions normales à différentes températures est différent. Il existera donc, comme l'ont remarqué Aleksandrov et Lebed' ([3]), une échelle d'acidité $p({}^{T}a_{H})$, spécifique de chaque température, de la même manière qu'une échelle $p({}^{S}a_{H})$ est définie pour chaque solvant considéré.

La prise en considération simultanée des deux variables, température et solvant, implique de même la définition, en nombre non limité, d'échelles $p({}^{ST}a_{H})$. Expérimentalement, on a choisi un processus isotherme, étalonnage et mesure s'effectuant à la même température T, les références étant alors le système binaire considéré S et la température T; les données opérationnelles « apparentes », $p({}^{ST}H)'_{T}$, sont rattachées à l'échelle théorique $p({}^{ST}a_{H})$ et à l'échelle de concentration $p({}^{ST}m_{H})$, selon les relations établies antérieurement ([4]) :

$$\text{(II)} \qquad p({}^{ST}H)'_{T} - p({}^{ST}a_{H}) = {}^{ST}\delta_{T},$$

$$\text{(III)} \qquad p({}^{ST}H)'_{T} - p({}^{ST}m_{H}) = {}^{ST}\delta'_{T} = {}^{ST}\delta_{T} - \log {}^{ST}\gamma_{H}.$$

Le dernier terme de la relation (II) est calculable au moyen de la loi de Debye-Hückel. La molalité ${}^{ST}m_{H}$ est connue; il est donc aisé d'accéder par le calcul aux valeurs de ${}^{ST}\delta'_{T}$, puis d'en déduire celles de ${}^{ST}\delta_{T}$, qui comprend les même facteurs que ${}^{S}\delta$, mais considérés à la température T, et non plus à 25°C.

TABLEAU I.

35°C.	x_S....	0	0,106	0,238	0,318	0,410	0,517	0,645
	${}^{ST}\bar{\delta}_{T}$....	+0,01	+0,01₅	+0,09₅	+0,14₅	+0,17	+0,17₅	+0,11
25°C.	x_S....	0	0,106	0,241	0,322	0,413	0,519	0,647
	${}^{ST}\bar{\delta}_{T}$....	0	+0,00₅	+0,06	+0,12₅	+0,15	+0,15₅	+0,08 (*)
15°C.	x_S....	0	0,107	0,243	0,325	0,416	0,523	0,651
	${}^{ST}\bar{\delta}_{T}$....	—0,01	—0,02	+0,07₅	+0,15	+0,19	+0,21	+0,14₅
5°C.	x_S....	0	0,108	0,246	0,327	0,419	0,526	0,653
	${}^{ST}\bar{\delta}_{T}$....	—0,00₅	—0,06₅	+0,03₅	+0,13₅	+0,20	+0,24₅	+0,22

(*) Les faibles écarts enregistrés par comparaison avec de précédentes données [([1]), ([4])] sont très vraisemblablement imputables au terme ${}^{1}\Delta^{2}E^{0}_{1}$, variable avec le type d'électrode et le prétraitement subi par celle-ci.

Des mesures de f. é. m. ont été effectuées au moyen de la chaîne (I); les solutions étudiées étaient des solutions d'acide chlorhydrique, de différentes molalités, dans des solvants S, mélanges d'eau et de méthanol, à T = 5, 15, 25 et 35°C. Les valeurs de ${}^{ST}\delta_{T}$ ont montré une dépendance vis-à-vis de ${}^{ST}m_{H}$. On a pu comparer les données obtenues à 25°C, relatives à ${}^{S}\delta$, avec des valeurs publiées par de Ligny et coll. ([5]), et Bates ([6]); on s'est ainsi aperçu que des résultats comparables étaient enregistrés dans

un domaine de $p({}^{ST}a_{II})$ se situant de 2,5 à 4 environ, où ${}^{ST}\delta_T$ est sensiblement constant; au-delà de ce domaine, les mesures n'ont plus le même caractère de précision. L'extrapolation à ${}^{ST}m_{II} = 0$ permet d'accéder avec une relative sûreté à des valeurs moyennes, symbolisées par ${}^{ST}\bar{\delta}_T$; celles-ci sont rassemblées dans le tableau I.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) G. Douhéret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 513.
(2) M. Morénas, *Diplôme d'Études Supérieures*, Clermont-Ferrand, 1967.
(3) V. V. Aleksandrov et V. I. Lebed', *Russ. J. Phys. Chem.*, 40, 1966, p. 344.
(4) G. Douhéret et M. C. Rambour, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1997.
(5) C. L. de Ligny et M. Rehbach, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 727.
(6) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'acides anioniques dérivés de la diphénylamine dans les mélanges d'eau et d'isopropanol. Comparaison avec les nitro-indazoles.* Note (*) de MM. **Jacques Lelièvre** et **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'ionisation de divers indazoles nitrés et de dérivés de la diphénylamine chargés négativement ont été déterminées dans plusieurs mélanges d'eau et d'isopropanol. L'acidité des premiers diminue légèrement par addition de l'alcool alors que celle des seconds se trouve exaltée lorsque le substituant chargé se situe en méta ou en para et passe par un maximum.

Nous avons montré récemment [1] que divers acides anioniques dérivant de la diphénylamine présentent, dans les milieux eau-méthanol, un comportement particulier : leur acidité ne faiblit pas lorsque le pourcentage en alcool augmente malgré la diminution de constante diélectrique globale. Pour obtenir des renseignements supplémentaires sur ce phénomène, nous avons entrepris une étude analogue dans les mélanges d'eau et d'isopropanol. La constante diélectrique de cet alcool (18,6 à 20°C) est plus faible que celle du méthanol, mais ses mélanges avec l'eau sont assez dissociants et des constantes d'acidité ont pu y être mesurées [2]. L'isopropanol présente, en outre, l'avantage d'augmenter l'étendue du domaine d'acido-basicité accessible, ce qui permet d'étudier d'autres acides plus faibles; par contre, c'est un solvant médiocre des espèces ioniques de sorte que nous avons parfois été gênés par la précipitation de dianions dans les milieux riches en solvant organique.

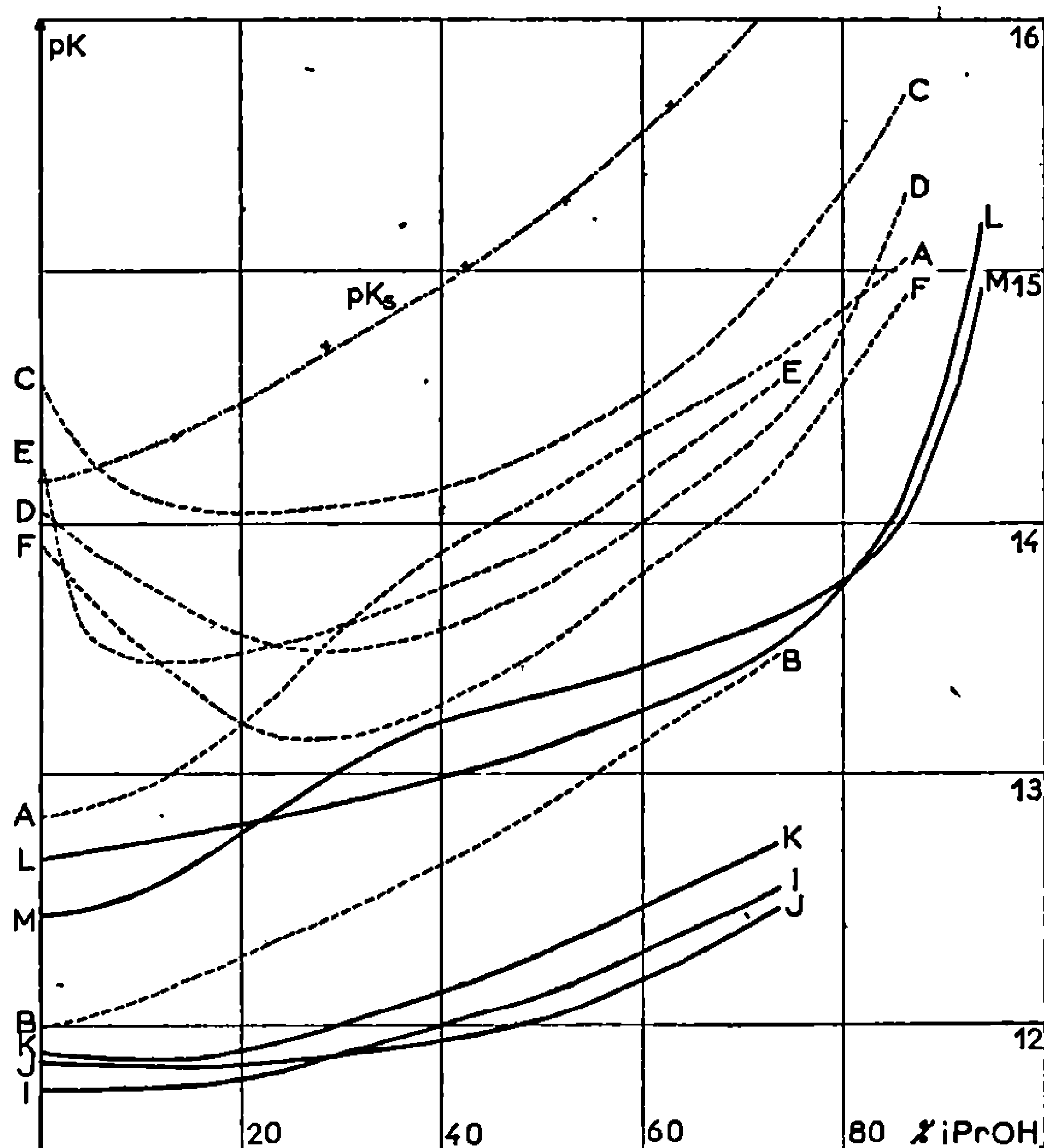
Nous avons ainsi étudié les acides dérivés de la diphénylamine suivants :
nitro-4′ dinitro-4.6 carboxylique-2 (A);
trinitro-2.4.6 sulfonique-2′ (B);
dinitro-2.4 carboxylique-3′ (C);
dinitro-2.4 sulfonique-3′ (D);
dinitro-2.4 carboxylique-4′ (E);
dinitro-2.4 sulfonique-4′ (F)
et nous avons comparé leur comportement à celui d'acides non chargés : les dérivés mononitrés de l'indazole en position 4, 5, 6 ou 7 (I, J, K, L) auxquels nous avons joint le formyl-3 indole (M). L'ionisation de ces divers produits, en présence de soude à la concentration c, suivie spectrophotométriquement, permet le calcul des constantes apparentes par les relations :

$$k_b = \frac{(\mathrm{AH})\,[(\mathrm{OH}^-) + (i\mathrm{PrO}^-)]}{(\mathrm{A}^-)}, \qquad k'_b = \frac{(\mathrm{AH}^-)\,[(\mathrm{OH}^-) + (i\mathrm{PrO}^-)]}{(\mathrm{A}^{2-})}.$$

Si la détermination des constantes k_b par une méthode classique [3] ne soulève pas de difficultés, il n'en est pas de même pour les constantes k'_b

qui sont connues avec une moins grande précision par suite des faits suivants :

— Les coefficients d'activité, qui influent peu sur le calcul de k_b à partir des concentrations, ont un rôle important dans la détermination de k'_b et s'écartent rapidement de l'unité lorsque la teneur en alcool dépasse 40 %.



— La détermination des constantes par extrapolation de la quantité $\log(|AH^-|/|A^{2-}|) + \log c$ en fonction de $c^{1/2}$ à force ionique nulle cesse d'être rigoureuse lorsque la dissociation n'est pas totale.

— Le coefficient d'absorption ε_i des ions divalents ne peut être obtenu directement car les produits étudiés subissent d'autres ionisations, du type antibasique ([4]) qui commencent avant que celle du groupement $\rangle$N—H ne soit terminée. L'addition d'un sel étranger augmente cette dernière ionisation et défavorise la formation des complexes antibasiques : nous avions utilisé la séparation des acidités qui en résulte pour obtenir le spectre des ions A^{2-} dans les milieux eau-méthanol ([1]). Cette méthode s'applique mal aux milieux riches en isopropanol dont il est difficile d'augmenter la force ionique car les sels y sont peu solubles ou s'y dissocient incomplètement; de plus, cette opération peut entraîner le relargage des ions A^{2-} peu solubles.

— L'obtention indirecte des coefficients ε_i par extrapolation à $1/c = 0$ ([3]) est moins précise que pour les ions A^- car elle n'est plus linéaire. La cour-

TABLEAU I.

pk_b et $pk'_b = f(\% \, i\mathrm{PrOH})$; $t = 20°\mathrm{C}$.

	% *i*PrOH en masse.								
	0.	16,0.	24,7.	42,4.	52,3.	62,7.	73,8.	83,6.	92,5.
A...	1,19 (b)	1,43	1,26	1,07	1,13	1,24	1,36	1,7	–
B...	2,17 (b)	2,28	2,33	2,33	2,37	2,42	2,63	–	–
C...	—0,40 (b)	0,37	0,57	0,85	0,93	1,07	1,11	1,4	–
D...	0,12 (b)	0,75	1,1	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	–
E...	—0,11 (b)	1,00	1,09	1,23	1,33	1,38	1,54	–	–
F...	0,25 (b)	1,05	1,47	1,68	1,72	1,8	1,9	2,1	–
I...	2,43	2,69	2,80	2,97	3,12	3,31	3,55	–	–
J...	2,31	2,59	2,75	3,05	3,22	3,42	3,64	–	–
K...	2,28	2,57	2,66	2,84	2,95	3,09	3,41	–	–
L...	1,52	1,69	1,78	2,00	2,14	2,35	2,59	2,91	3,42
M...	1,74 (a)	1,85	1,73	1,77	1,94	2,17	2,49	3,09	3,67

(a) 1,64 à 25°C (6); (b) référence (5).

bure augmente avec la force ionique, ce qui peut conduire à surestimer le ε_i des acides les plus faibles dont le pk'_b n'est connu qu'à 0,1 près.

Les constantes d'acidité k_a reportées sur la figure ont été calculées par

$$pk_s = pk_a + pk_b$$

à partir des valeurs du produit ionique k_s précédemment établies (2). Les nitroindazoles isomères I, K, L ont des comportements strictement parallèles malgré la chélation qui confère à L une acidité plus faible. L'isomère J, nitré en position 5 et qui peut donner une forme résonnante par ionisation, n'est parallèle aux précédents que pour des teneurs en alcool supérieures à 40 %.

Les acides anioniques qui portent un groupement chargé en ortho de la fonction amine (A et B) présentent, comme en milieu eau-méthanol, un comportement différent de ceux qui sont substitués en 3′ et 4′. L'acidité de ces derniers augmente fortement lorsque l'on ajoute de l'isopropanol à leurs solutions aqueuses et passe par un maximum. Ce comportement surprenant avait déjà été observé pour des acides polynitrés non chargés (3) et ne peut être interprété qu'en admettant une stabilisation importante de la forme ionisée A^{2-} par le solvant organique.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) R. GABORIAUD, J. LELIÈVRE et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 746.

(2) O. FILLAUX, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 989.

(3) R. GABORIAUD, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.

(4) F. TERRIER, Résultats non publiés.

(5) J. C. HALLÉ, F. TERRIER et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968 (à paraître).

(6) G. YAGIL, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1034.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie 4, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure sous haute pression de pressions osmotiques de solutions de polyvinylpyrrolidone dans des mélanges binaires eau-méthanol.* Note (*) de MM. **René Charmasson** et **Robert Catella**, présentée par M. René Lucas.

Une haute pression de 500 bars affecte la pression osmotique de solutions de polyvinylpyrrolidone dans des mélanges binaires eau-méthanol, L'effet de la haute pression dépend des proportions du mélange solvant. On met en évidence l'existence d'un mélange à forte proportion d'eau pour lequel la haute pression n'exerce pas d'effet décelable sur la pression osmotique.

On peut mettre en évidence le rôle joué par le solvant dans l'établissement d'une pression osmotique en étudiant les pressions osmotiques de solutions, de même concentration en P-V-P, dans des mélanges binaires eau-méthanol.

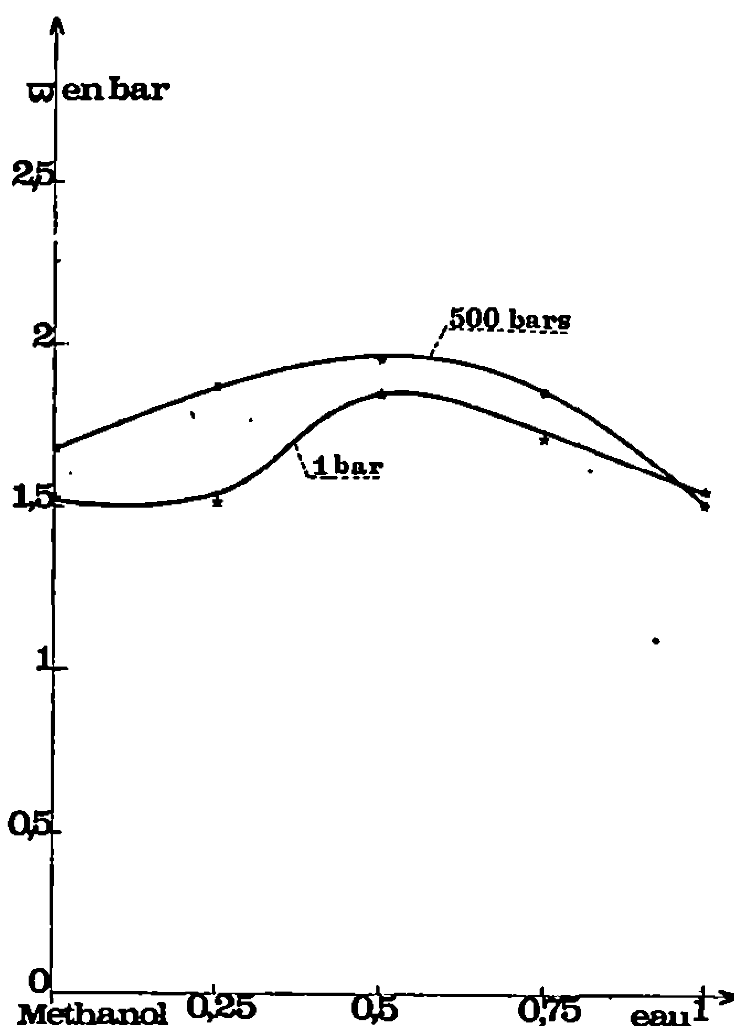


Fig. 1.

L'action d'une haute pression sur les équilibres osmotiques obtenus est particulièrement instructive. Elle peut être étudiée grâce à un osmomètre à membrane suivant une technique déjà indiquée (1).

L'influence de la membrane a conduit à n'utiliser qu'une membrane unique pour toute une série de mesures réalisées avec des mélanges solvants dans lesquels la proportion d'eau a varié de 0 à 100 %.

Un premier type de membrane utilisé a été un ultrafiltre épais et rigide. Les résultats sont portés sur les courbes de la figure 1 ; ils montrent qu'une haute pression de 500 bars exerce un effet important sur les solutions

renfermant 1/4 d'eau et 3/4 de méthanol. Pour de tels mélanges la pression osmotique augmente de 24 % lorsque la solution est placée sous 500 bars.

Des mesures effectuées sur le méthanol pur ont montré que le comportement de la membrane était excellent; en effet, après une série de mesures,

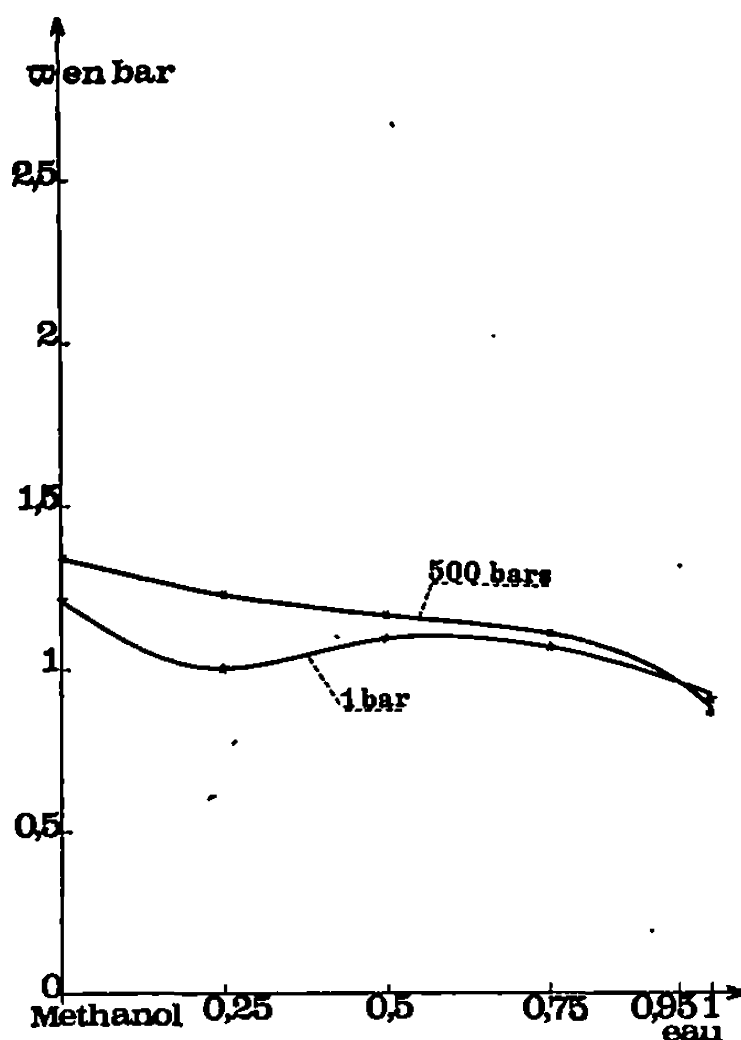


Fig. 2.

effectuées sans changer la membrane, sur une série de mélanges allant du méthanol pur à l'eau pure, une mesure finale a été refaite avec le méthanol pur.

Les résultats obtenus sont :

	1 bar.	500 bars.
Mesure en début de série...........	1520 mb	1689 mb
» en fin de série..............	1440 »	1690 »

L'emploi d'une membrane 600 grades, de plus faible épaisseur et par suite d'une moins bonne résistance mécanique, a conduit à des valeurs moins élevées des pressions osmotiques qui sont reportées sur les courbes de la figure 2. Au cours des mesures successives on a constaté une augmentation de la porosité de la membrane, due vraisemblablement aux déformations sous l'effet de la pression osmotique. En dépit de ce fait, il est intéressant de noter que l'allure générale du phénomène observé demeure la même.

On sait qu'une membrane non idéale se caractérise par un coefficient dit de réflexion. Les résultats obtenus ici montrent que le coefficient de réflexion de la membrane, s'il est affecté par la tension de cette dernière sous l'effet de la surpression osmotique, de l'ordre de 1,5 bar, ne l'est

pas lorsque la membrane est placée en ambiance haute pression de 500 bars.

La comparaison de la variation relative de la pression osmotique, en pourcentage, pour des solutions de même concentration, avec chacune des deux membranes, est donnée dans le tableau suivant.

	Méthanol pur.	25 % d'eau.	50 % d'eau.	7,5 % d'eau.	Eau pure.
Membrane rigide	+10,5	+24	+5	+7	—3
» fine	+ 9,5	+13	+7,5	+5	—1

(*) Séance du 29 avril 1968.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Laboratoire de Physique industrielle, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

SPECTROCHIMIE. — *Observation et caractérisation d'une nouvelle bande de la molécule* $HBr^+(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i)$. *Structure fine de la bande* (0-2) *de cette transition.* Note (*) de MM. **Louis Marsigny, Joseph Lebreton, Jacques Ferran** et **René Lagrange**, présentée par M. Georges Champetier.

La transition (0-3) du système $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$ de la molécule HBr^+ a pu être observée. Les résultats fournis dans un travail antérieur ont été précisés et complétés (1).

Appareillage. — La technique opératoire a déjà été décrite (1); toutefois, des plaques « Kodak OAF », sensibles au-delà de 4 800 Å, ont été utilisées.

Bande (0-3) du système $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$. — Les têtes apparentes des deux sous-bandes sont situées à 5 044,2 Å ($^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$) et vers 4 447 Å ($^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$). La position de la bande correspond aux prévisions du calcul utilisant les valeurs de ω''_e et $x''_e\omega''_e$ données ci-après (VII).

L'analyse rotationnelle, partielle, permet de caractériser la bande (0-3) du système $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i (B''_3 \simeq 7{,}25\ \text{cm}^{-1})$ (2).

Bande (0-2) du système $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$. — Les définitions des termes rotationnels sont celles de R. S. Mulliken, V. F. Norling et D. A. Ramsay [(3), (4), (5)].

1. *État supérieur* $^2\Sigma^+(v' = 0)$. — Le dédoublement de spin est calculé à partir des relations ci-dessous (5) :

$$\text{(I)}\quad R_1(J) - {}^RQ_{21}(J) = Q_1(J+1) - {}^QP_{21}(J+1) = {}^QR_{12}(J) - Q_2(J) = {}^PQ_{12}(J+1) - P_2(J+1) = \gamma(J+1).$$

Elles fournissent une valeur de γ égale à $2{,}1_1\ \text{cm}^{-1}$ (1) :

Les équations du type

$$\text{(II)}\quad \Delta_2F'(J) = R_1(J) - P_1(J) = (4B'_0 - 6D'_0)J - 8D'_0J^3 + \gamma$$

permettent d'évaluer B'_0[(1), (2)]. D'_0 n'est pas déterminé avec une précision suffisante.

2. *État fondamental* $^2\Pi_i$. — *a. Détermination de* B''_2. — La relation suivante est utilisée [(4), (2)] :

$$\text{(III)}\quad y = \frac{\Delta_2F''_{1c}(J) + \Delta_2F''_{1d}(J) + \Delta_2F''_{2c}(J) + \Delta_2F''_{2d}(J)}{4J+2} = (2B''_2 - 7D''_2) - 4D''_2\left(J + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Les termes p et q figurant dans les expressions Δ_2F'' sont évalués en faisant l'hypothèse justifiée d'un cas de précession pure [(2), (6)]

$$B''_{\frac{3}{2}} = 7{,}46_8\ \text{cm}^{-1}; \quad B''_{\frac{1}{2}} = 7{,}50_0\ \text{cm}^{-1}, \quad B''_2 = 7{,}48_4\ \text{cm}^{-1}.$$

Ces résultats recouvrent et précisent ceux qui ont été signalés antérieurement (1).

b. Origine de la bande (o-2). — La détermination est basée sur l'étude des branches Q_1 et Q_2. L'expression suivante, valable aux faibles valeurs de J [(1), (2), (5)],

$$\text{(IV)} \quad Q_1(J) + Q_2(J) - \Phi_2(J) \simeq 2\nu_0 + 2(B'_0 - B''_2)\,J(J+1) + \frac{B'_0}{2} + \frac{3B''_2}{2} - \gamma$$

donne, pour ν_0, la valeur suivante (IV) :

$$\boxed{\nu_0 = 23\,298{,}7\ \text{cm}^{-1} \pm 1{,}5\ \text{cm}^{-1}} \quad (^7).$$

c. Dédoublement de spin A. — La formule de Hill et Van Vleck [(2), (5)]

$$\text{(V)} \quad \left\{\frac{F''_1(J) - F''_{2c,d}(J) - D''_2[(J+1)^4 - J^4]}{B''_2}\right\}^2 - 4\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 = Y(Y-4)$$

conduit à $Y = -353{,}_7$, soit

$$\boxed{A = -2\,646{,}_6\ \text{cm}^{-1}.}$$

d. Détermination de $\Delta G''_{3/2}$. — L'origine de la bande (o-1) située à 25 556,3 cm^{-1} permet d'avoir $\Delta G''_{3/2}$ (2),

$$\boxed{\Delta G''_{\frac{3}{2}} = 2\,257{,}6\ \text{cm}^{-1} \pm 1{,}5\ \text{cm}^{-1}} \quad (^7).$$

Valeurs de ω''_e *et* $x''_e\omega''_e$: La relation suivante est utilisée pour $v = 0$ et $v = 1$.

$$\text{(VI)} \quad \Delta G_{v+\frac{1}{2}} = (\omega''_e - 2x''_e\omega''_e) - 2x''_e\omega''_e v + \ldots$$

En prenant $\Delta G_{1/2} = 2\,348{,}2_5\ \text{cm}^{-1}$ et $\Delta G_{3/2} = 2\,257{,}_6\ \text{cm}^{-1}$, on obtient (2)

$$\text{(VII)} \quad \begin{cases} \omega''_e \simeq 2\,440\ \text{cm}^{-1}, \\ x''_e\omega''_e \simeq 45{,}4\ \text{cm}^{-1}. \end{cases}$$

Conclusion. — Ce travail améliore donc les paramètres vibrationnels ω''_e et $x''_e\omega''_e$, et précise la position de l'origine de la bande (o-2) (1).

L'analyse de la transition (o-3) est actuellement en cours et permettra, sans doute, l'évaluation du terme vibrationnel $y''_e\omega''_e$ qui n'est pas pris en considération dans la relation (VI).

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) L. Marsigny, J. Lebreton, J. Ferran et R. Lagrange, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 176.
(2) R. F. Barrow et A. D. Caunt, *Proc. Phys. Soc.*, A, 66, 1953, p. 619.
(3) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 92.
(4) V. F. Norling, *Z. Phys.*, 106, 1937, p. 190.
(5) D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 12, 1952, p. 1920.
(6) V. F. Norling, *Z. Phys.*, 106, 1937, p. 194.
(7) Il s'agit du triple de l'erreur standard de la moyenne calculée sur cinq mesures.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Faculté des Sciences d'Orléans, Tours-Grandmont, Indre-et-Loire.*)

RADIOCHIMIE. — *Spectre Mössbauer de* ^{57}Fe *dans* $CoCO_3$. Note (*) de MM. **Jean-Marie Friedt** et **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Le fer formé par capture électronique de ^{57}Co dans le carbonate de cobalt est trouvé à l'état Fe^{2+}. Le spectre Mössbauer présente une forte asymétrie que l'on explique par l'anisotropie du facteur de Debye-Waller.

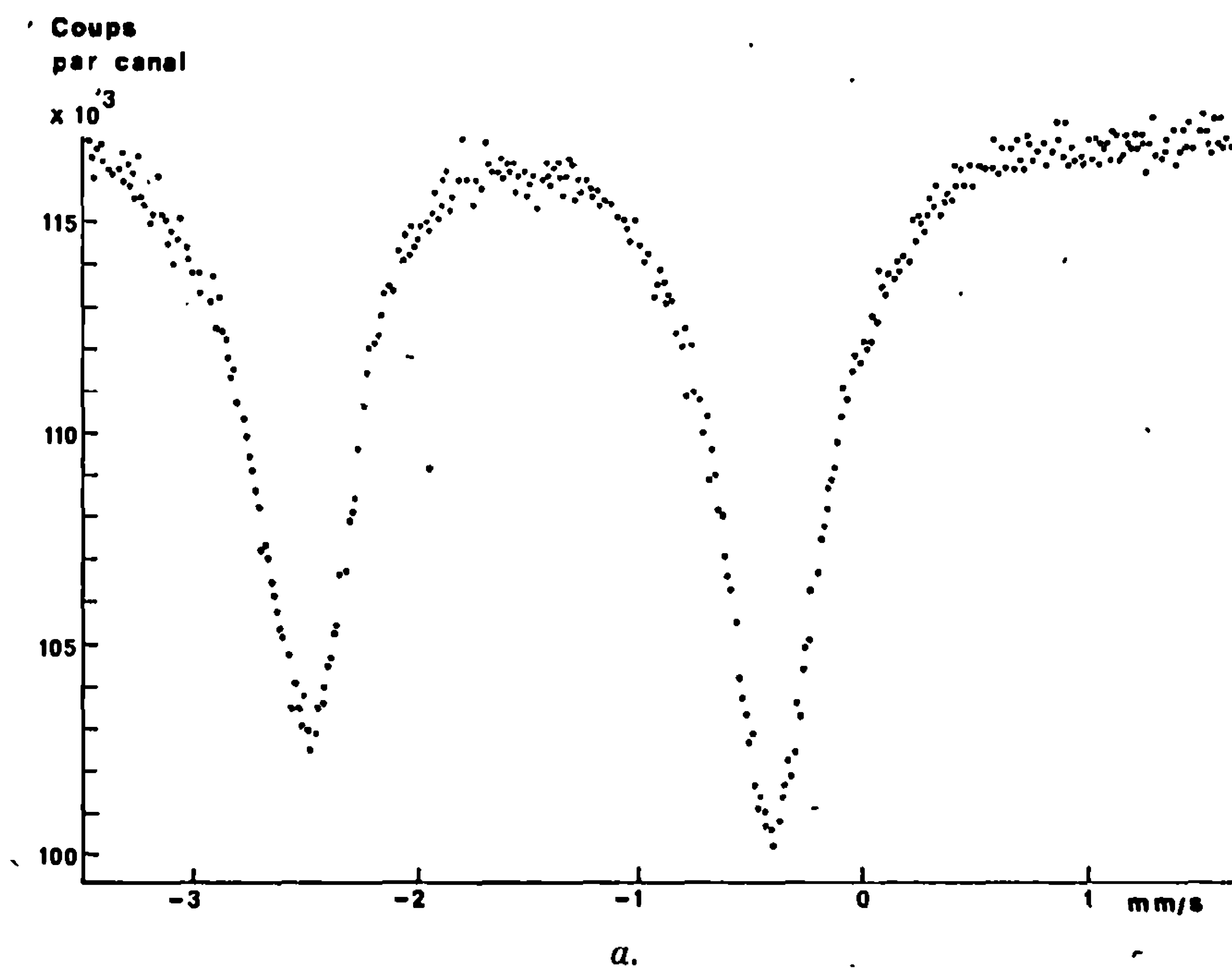
Poursuivant l'étude des effets chimiques associés à la désintégration par capture électronique de ^{57}Co dans des composés solides du cobalt [1], nous avons relevé le spectre Mössbauer d'une source de $CoCO_3(^{57}Co)$ relativement à un absorbant mobile de $Na_4Fe(CN)_6$, 10 H_2O enrichi en ^{57}Fe.

Le spectromètre du type à accélération constante [2] est relié à un sélecteur à 512 canaux. Dans nos conditions expérimentales, la largeur à mi-hauteur des deux raies internes du spectre hyperfin du fer avec une source $^{57}Co(Pd)$, est de 0,30 mm/s. La source de carbonate de cobalt (^{57}Co) est obtenue par chauffage prolongé, en ampoule scellée, à 160°C, d'une solution de chlorure de cobalt marqué, en présence de carbonate de calcium. Le produit est purifié, soigneusement séché et analysé par diffraction de rayons X [3].

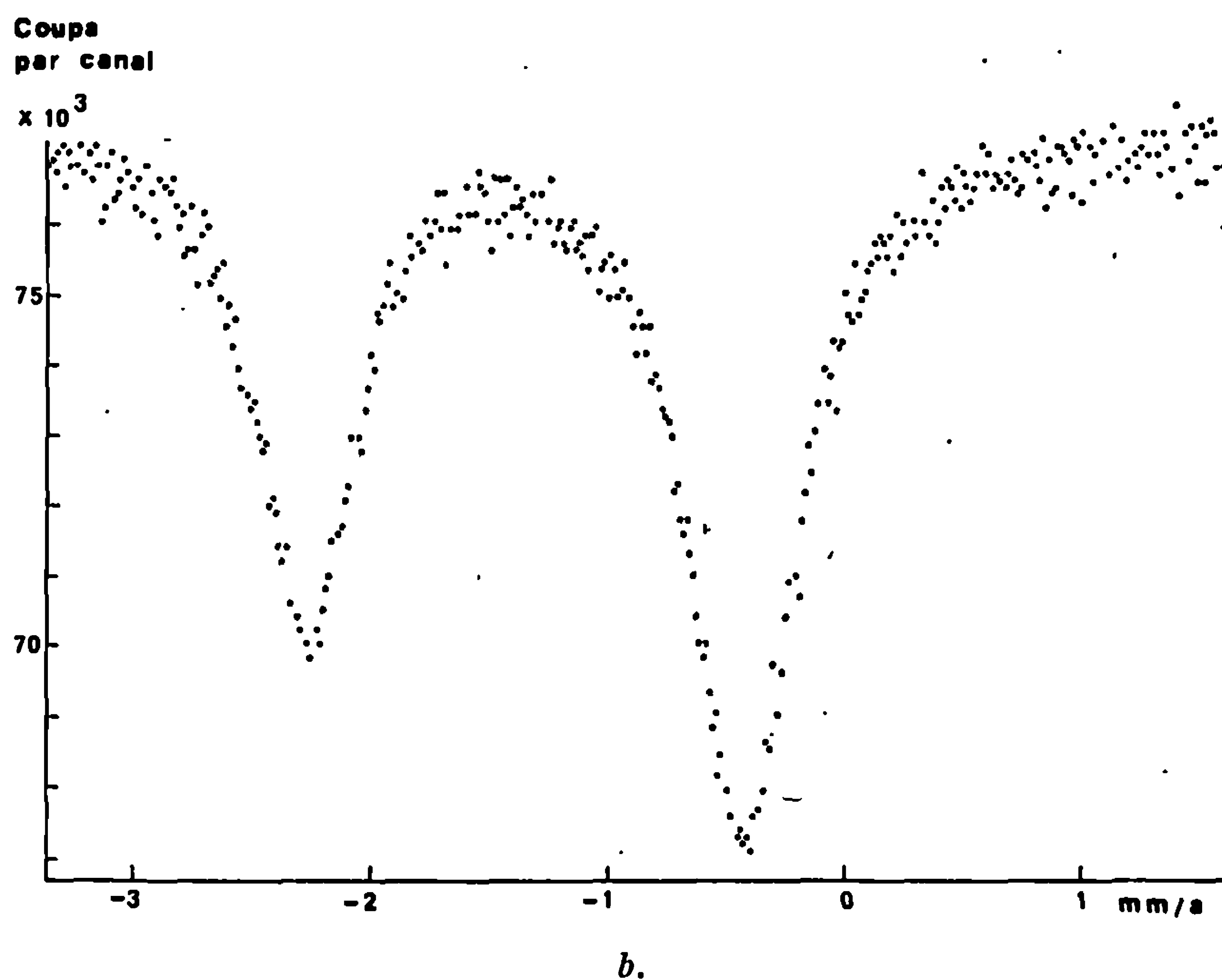
Les spectres ont été mesurés à trois températures de la source : 77, 295 et 468°K. La figure montre que le spectre Mössbauer présente deux pics d'intensité inégale; le rapport des surfaces augmente de 1,20 à 1,55 avec l'élévation de la température de 77 à 295°K, et ne varie plus entre 295 et 468°K. Dans le tableau suivant sont indiquées les valeurs du déplacement isomérique δ, de l'éclatement quadrupolaire ε, des largeurs à mi-hauteur Γ et du rapport des intensités des transitions $S_\pi(\Delta m = 1)$. et $S_\sigma(\Delta m = 0)$.

Température de la source (°K).	δ(mm/s) ± 0,030.	ε(mm/s) 0,030.	Γ_π(mm/s). ± 0,02.	Γ_σ(mm/s) ± 0,02.	$\frac{S_\pi}{S_\sigma}$. ± 0,10.
77.........	1,405	2,030	0,47	0,46	1,20
295.........	1,317	1,843	0,49	0,48	1,55
468.........	1,172	1,639	0,50	0,48	1,55

L'inégalité des pics est à rechercher dans l'anisotropie du facteur de Debye-Waller. En effet, elle ne peut être attribuée à une orientation privilégiée des cristaux de $CoCO_3$ car la forme des spectres est indépendante de l'orientation de la source par rapport à la direction d'émission des photons, ni à des phénomènes de relaxation paramagnétique, puisqu'à une température donnée les largeurs des deux pics sont identiques [4]. On doit écarter, enfin, l'hypothèse de la superposition du spectre de Fe^{3+}



a.



b.

Spectre Mössbauer de $CoCO_3$ (^{57}Co) par rapport à un absorbant mobile de $Na_4Fe(CN)_6$, 10 H_2O, enrichi en ^{57}Fe.

(*a*) Température de la source, 77°K.

(*b*) Température de la source, 295°K.

La température de l'absorbant est 295°K.

avec la raie voisine de la vitesse zéro, le spectre expérimental ne se prêtant pas à la décomposition correspondante en Fe^{2+} et Fe^{3+}; elle serait de plus incompatible avec la variation des intensités des pics en fonction de la température, alors que les largeurs restent égales.

Pour une poudre microcristalline, le rapport des surfaces des deux raies S_π et S_σ s'écrit

$$\frac{S_\pi}{S_\sigma} = \frac{\int_0^\pi \frac{3}{2}(1+\cos^2\theta)\, f(\theta) \sin\theta\, d\theta}{\int_0^\pi \left(1+\frac{3}{2}\sin^2\theta\right) f(\theta) \sin\theta\, d\theta},$$

θ étant l'angle entre la direction du photon et l'axe principal du gradient de champ électrique (G. C. E.). Dans la mesure où le facteur f de Debye-Waller est une fonction de l'angle θ, le rapport des surfaces des deux raies diffère de l'unité et partant, le spectre Mössbauer doit présenter une dissymétrie.

En explicitant la valeur de f dans un système à symétrie axiale à l'aide de l'approximation de l'oscillateur harmonique, on trouve

$$f(\theta) = \exp - \left(\frac{\langle z^2\rangle \cos^2\theta + \langle x^2\rangle \sin^2\theta}{\lambda^2}\right),$$

où $\langle z^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$ sont les carrés des amplitudes moyennes des vibrations de ^{57}Fe parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du tenseur G. C. E.

On déduit alors de la valeur expérimentale S_π/S_σ celle de $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$, qui fait ressortir une très forte anisotropie du facteur f, augmentant avec la température [5] :

à 77°K,

$$\langle z^2\rangle - \langle x^2\rangle = -2{,}1.10^{-18}\ \text{cm}^2;$$

à 295 et 468°K,

$$\langle z^2\rangle - \langle x^2\rangle = -5{,}6.10^{-18}\ \text{cm}^2.$$

La position relative des raies S_π et S_σ dépend du signe du G. C. E., que nous n'avons pas déterminé. Mais on peut tirer des conclusions intéressantes du spectre Mössbauer de la sidérose $FeCO_3$, déterminé récemment par Goldanskii [6] pour le monocristal et une poudre microcristalline. Les carbonates de fer (II) et de cobalt (II) possèdent la même structure rhomboédrique (groupe $D^6\, 3d$) [7], et les paramètres cristallins sont voisins. On en conclut raisonnablement que l'anisotropie des vibrations thermiques a le même signe dans les deux composés. Le G. C. E. aux sites des noyaux de fer dans la sidérose est positif à 300°K, ce qui a pour corollaire une valeur négative du G. C. E. au site du fer remplaçant un atome de Co dans $CoCO_3$, compte tenu des positions relatives des raies S_π et S_σ. On note également que l'anisotropie $\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ est plus élevée pour Fe dans $CoCO_3$ que dans la sidérose.

La diminution du déplacement isomérique avec l'élévation de la température est une évolution normale.

En explicitant les contributions respectives q_{val} des couches électroniques du fer et $q_{rés}$ des charges ioniques réparties dans le réseau, on exprime le G. C. E. q comme suit :

$$q = (1 - R)\, q_{val} + (1 - \gamma)\, q_{rés}.$$

$1 - R$ et $1 - \gamma$ étant les facteurs de Sternheimer. Les deux termes q_{val} et $q_{rés}$ sont fonction de la température. En effet, le champ cristallin de symétrie trigonale, lève la dégénérescence de la structure ^5D de Fe^{2+} qui éclate en quatre niveaux dont la population électronique dépend de la température ([8]). La durée de relaxation électronique entre ces niveaux étant inférieure à $2\,h/e^2 q Q$ ($\sim 10^{-8}$ s), on a

$$q_{va} = \frac{\sum_n \vec{q}_n \exp\left(-\frac{\Delta_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\Delta_n}{kT}\right)},$$

où Δ_n représente l'énergie du niveau occupé par le $n^{ième}$ électron qui contribue par $\vec{q}_n$ au G. C. E.. Δ_n et $q_{rés}$ sont fortement fonction de la température dans le cas d'une anisotropie des vibrations thermiques.

En conclusion, la désintégration de ^{57}Co dans $CoCO_3$ conduit à Fe^{2+}. L'asymétrie des raies Mössbauer est liée à l'anisotropie du facteur f; elle dépend de la température et est plus importante que dans le cas de la sidérose. L'éclatement quadrupolaire est voisin de celui observé dans la sidérose. Compte tenu des valeurs des rayons ioniques de Fe^{2+} (0,74 Å) et Co^{2+} (0,73 Å), la substitution de ces deux espèces dans le réseau de $CoCO_3$ se fait sans difficulté.

(*) Séance du 20 mai 1968.

(1) G. K. Wertheim et H. J. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3873. — R. Ingalls, C. J. Coston, G. de Pasquali et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 1057. — J. M. Friedt et J. P. Adloff, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1356.
(2) T. E. Cranshaw, *Nucl. Instr. Meth.*, 30, 1964, p. 101.
(3) *Nat. Bur. Standards Circ.*, 10, 1960, p. 539.
(4) M. Blume, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 1965, p. 96.
(5) P. A. Flinn, S. L. Ruby et W. L. Kehl, *Science*, 143, 1964, p. 1434.
(6) V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, I. P. Suzdalev et I. A. Vinogradov, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 1968, p. 137.
(7) *Gmelins Handbuch Anorg. Chem.*, 58 A, p. 177; 59 A, p. 152.
(8) R. Ingalls, *Phys. Rev.*, 133 A, 1964, p. 787.

(*Centre de Recherches nucléaires,*
Département de Chimie nucléaire,
B. P. n° 20 CR, *Strasbourg* 3, *Bas-Rhin.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation d'une sous-structure cellulaire le long de la cassure par fatigue d'un spécimen en acier doux.* Note (*) de M. CLAUDE BATHIAS, présentée par M. Paul Bastien.

L'étude en microscopie électronique directe des couches immédiatement sous-jacentes aux cassures par fatigue a permis de mettre en évidence une zone perturbée d'une profondeur voisine de 0,2 mm sous la cassure d'un spécimen en acier doux. Nous montrons que la présence d'une sous-structure cellulaire dans cette zone perturbée n'est pas un indice sûr de fatigue oligocyclique et que ladite zone évolue sensiblement le long de la cassure. De plus, il semble que le faciès microfractographique soit étroitement lié à la configuration des dislocations.

L'étude porte sur un acier à 0,18 % de carbone et 0,65 % de manganèse soumis à des essais de traction ondulée entre deux efforts limites fixes. Les résultats relatés concernent un élément d'essai fileté, pour lequel ces efforts correspondaient à des contraintes nominales initiales de 3,15 et 12,5 hbar respectivement et qui, dans ces conditions, s'est rompu au bout de 1 471 000 cycles.

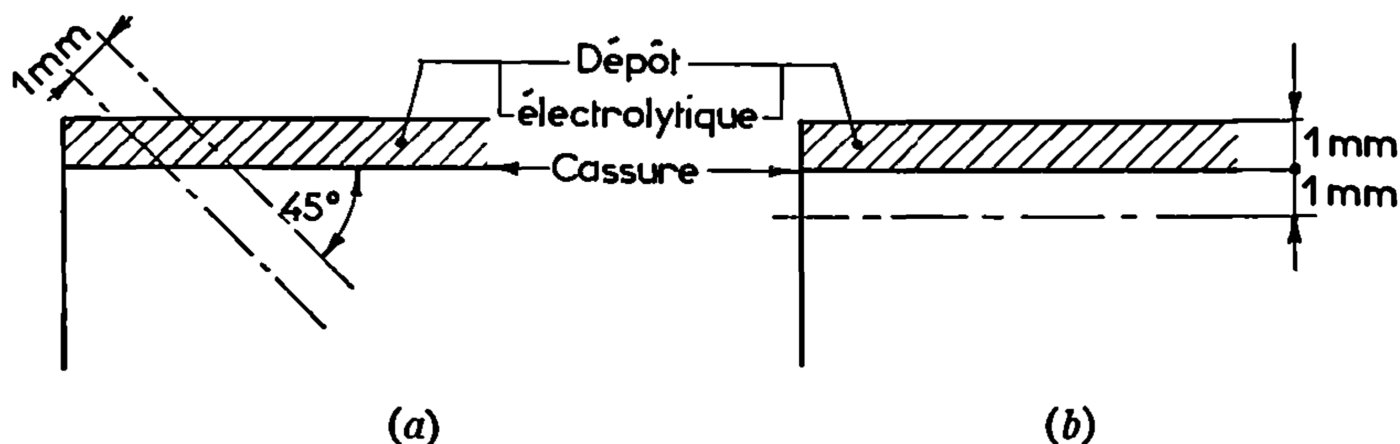


Fig. 1. — Modes de prélèvement des lames.

MODE OPÉRATOIRE. — En raison de l'acuité de la fin de la fissure, on doit s'attendre à voir des phénomènes particuliers se produire dans une très mince couche de métal encadrant la fissure. Dans le dessein d'étudier ces phénomènes, la surface de cassure est enrobée dans un dépôt électrolytique de fer, épais d'environ un millimètre, qui prolonge ainsi le spécimen.

Les examens sont effectués sur des coupes, les unes obliques par rapport à l'interface dépôt-substrat (*fig.* 1 *a*), les autres parallèles à cet interface (*fig.* 1 *b*).

Les lames constituées pour partie d'acier doux et pour partie de fer électrolytique sont préamincies jusqu'à 0,05 mm par abrasion sur des papiers émeri, puis amincies électrolytiquement en cellule, sous une tension

de 25 V, dans un bain d'alcool méthylique à 6 % d'acide perchlorique, refroidi à — 80°C. Cette technique d'enrobage et de prélèvement, conjuguée à un amincissement des lames à basse température, permet d'observer en microscopie électronique directe l'interface dépôt-substrat, c'est-à-dire



Fig. 2. — Région de l'amorce. Réseau lâche de cellules. (G × 10 000.)



Fig. 3. — Au centre de la cassure. Réseau cellulaire.
D, dépôt électrolytique; C, trace de la cassure. (G × 10 000.)

la cassure elle-même qui, dans le cas de la figure 1 *b*, se trouve à mi-épaisseur de la lame.

MISE EN ÉVIDENCE D'UNE SOUS-STRUCTURE CELLULAIRE. — Une sous-structure cellulaire de parois de dislocations a été mise en évidence, le long de la cassure par fatigue, sur une profondeur qui n'excède jamais 0,2 mm. Les cellules ne sont complètement dessinées que dans le premier dixième de millimètre (*fig.* 2 à 4), où on les trouve dans tous les grains; au-delà, la sous-structure se dégrade rapidement jusqu'à disparition de toute trace de cellule (*fig.* 5), avant que la profondeur de 0,2 mm soit

atteinte. Le long de la cassure, l'arrangement des cellules évolue lentement depuis l'amorce jusqu'à la partie finale. Dans la région de l'amorce, les cellules sont de forme peu allongée et les parois de dislocations qui les délimitent sont souvent épaisses et plus ou moins sinueuses (*fig.* 2). Dans

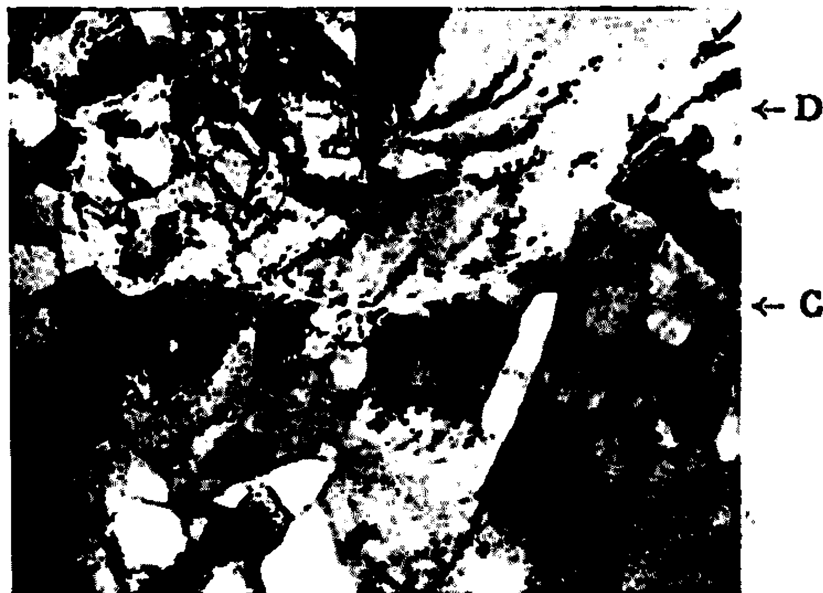


Fig. 4. — Fin de la cassure par fatigue. Files de cellules.
D, dépôt électrolytique; C, trace de la cassure. (G × 10 000.)



Fig. 5. — Aspect des dislocations à 2 mm de la cassure. (G × 10 000.)

la partie finale de la cassure, les cellules ont au contraire tendance à s'orienter en files grossièrement parallèles entre elles; les parois sont, en outre, plus compactes et plus tendues (*fig.* 4).

Notons que, dans ce dernier cas, les files de cellules sont également parallèles aux stries mises en évidence sur la cassure par microfractographie, ce qui laisse pressentir une corrélation entre le faciès microfractographique et la configuration des dislocations, que nous nous employons actuellement à préciser (*fig.* 6 et 7).

En conclusion, il apparaît que la sous-structure cellulaire, décrite par plusieurs auteurs [(1), (2)] comme caractéristique de la fatigue oligocyclique, ne peut être retenue comme telle que si les examens portent sur des régions éloignées de la cassure : même dans un élément sollicité en fatigue pro-



Fig. 6. (G × 8 000.)



Fig. 7. (G × 8 000.)

Fig. 6 et 7. — Configuration des dislocations à la surface de la cassure (coupe parallèle à la cassure) et faciès microfractographique dans une même région.

prement dite, c'est-à-dire sous des contraintes inférieures à celles qui correspondent à la fatigue oligocyclique, on trouve la sous-structure cellulaire dans une mince bande de métal qui encadre la fissure.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) M. Klesnil et P. Lucas, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, 1965, p. 1043.

(2) W. A. Wood, W. H. Reimann et K. R. Sargant, *Trans. Metal Soc. of A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 511.

(8, *boulevard Victor, Paris*, 15e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions de mise en évidence de la fragilité de revenu réversible des aciers au cours de l'essai de traction usuel.* Note (*) de

MM. Edmond Mencarelli et Henri de Leiris, présentée par M. Paul Bastien.

Dans un acier atteint de fragilité de revenu réversible, l'essai de traction usuel sur éprouvette sans entaille peut conduire à la rupture intergranulaire, dès lors que des décohésions précoces sont rendues possibles par exemple par la présence d'amas d'inclusions solides non métalliques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons rappelé la thèse communément admise, selon laquelle le seul essai mécanique usuel capable de mettre en évidence la fragilité de revenu réversible des aciers est l'essai

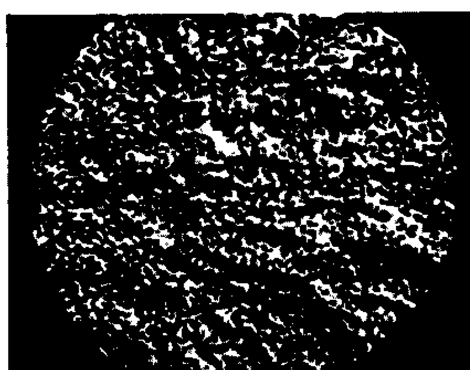


Fig. 1. — Ensemble de la cassure. (G × 4.)

de résilience sur éprouvette entaillée. Les observations qui suivent établissent qu'en fait cette fragilité peut aussi se manifester sur éprouvette de traction sans entaille.

L'acier dont il s'agit répond à l'analyse suivante (en pour-cent) : C, 0,200; Si, 0,280; Mn, 0,780; Ni, 0,870; Cr, 2,670; Mo, 0,345; S, 0,013; P, 0,015; Cu, 0,240; Sn, 0,025 et 0,034; As, 0,037; Sb, 0,002.

Il est utilisé pour constituer une virole de 250 mm d'épaisseur finale, traitée par trempe à l'eau à 950°C, et revenu d'une heure à 650°C avec refroidissement à l'air. Après soudage avec les viroles voisines a lieu un traitement de détente, comprenant un maintien de 3 h à 650°C, suivi d'un refroidissement à la vitesse de 35°C/h.

Une éprouvette de traction de 10 mm de diamètre, prise au quart interne de l'épaisseur de la virole, dans la direction des génératrices donne les caractéristiques suivantes :

Limite d'élasticité à 0,2 %	68,6 hbar
Résistance	70,1 »
Allongement $A_{4,64}$	2 %

Il n'y a pratiquement pas de striction localisée et la cassure (*fig.* 1) est d'aspect franchement fragile, avec un relief rayonnant à partir d'un onglet accolé au contour de la section, dont il représente environ le sixième; le relief de cet onglet apparaît sans orientation.

Une éprouvette prélevée dans la même région, mais suivant un parallèle, donne la même limite d'élasticité, mais un allongement $A_{5,65}$ de 20 %, une striction de près de 70 % et une cassure d'aspect entièrement tenace.



Fig. 2. — Inclusions globulaires et leurs empreintes.
A droite : rupture intergranulaire. (G × 4 000.)

La cassure fragile de la figure 1 a été étudiée par microfractographie électronique selon la technique non destructive par double empreinte vernis-carbone dans la mise en œuvre dérivée du procédé au fax-film ([2]).

Dans la zone à relief rayonnant on rencontre essentiellement des ruptures intergranulaires avec précipités de carbures, réseau de nervures et ponctuation fine et dense, ce qui correspond au syndrome précédemment ([1]) reconnu pour la fragilité de revenu réversible.

Dans l'onglet à relief sans orientation, le tableau est tout différent. Certes on y retrouve quelques plages intergranulaires offrant les mêmes caractères que celles de la zone à relief rayonnant (*fig.* 2 *à droite*). Mais, pour l'essentiel, on y observe (*fig.* 2 *à gauche; fig.* 3 *en bas*) des amas

d'inclusions, surtout représentées par les empreintes qui en subsistent après leur arrachement par les répliques de nettoyage de la surface, et des plages de rupture ductile à cupules (*fig.* 3 *en haut*) ou de clivage fragile, interposées entre les inclusions.

Les inclusions prennent d'ailleurs des formes très diverses : globules plus ou moins gros, plaquettes à motifs géométriques évoquant des figures de croissance, films plus ou moins fragmentés. De leur côté, les cupules



Fig. 3. — Amas d'inclusions
et plage de rupture ductile à cupules. (G × 8 000.)

sont tantôt sensiblement équiaxiales, tantôt plus ou moins étirées par cisaillement. Quant aux plages de clivage fragile, elles sont rarissimes et toujours très petites.

Ces observations indiquent que la rupture de l'éprouvette a débuté par décohésion à l'interface entre inclusions et matrice. Les discontinuités élémentaires ainsi formées se sont étendues par rupture ductile des régions interposées entre elles, donnant finalement une entaille de dimension suffisante pour permettre d'amorcer le processus de déchirure fragile intergranulaire dans l'acier fragilisé par revenu.

Il apparaît donc que, contrairement à certaines idées reçues, la fragilité de revenu réversible des aciers peut se manifester à l'essai de traction usuel. Il suffit pour cela qu'au-delà d'un certain stade de l'essai, l'éprouvette

lisse utilisée se comporte en fait comme une éprouvette entaillée à la faveur de causes locales d'affaiblissement, telles que la présence d'amas d'inclusions.

(*) Séance du 10 juin 1968.

(1) E. MENCARELLI et H. DE LEIRIS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 113.

(2) E. MENCARELLI et P. A. JACQUET, *La Recherche aéronautique*, 93, mars-avril 1963, p. 11-17.

(8, *boulevard Victor, Paris*, 15e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude du palier de limite élastique dans les aciers trempés et revenus.* Note (*) de MM. **Vo Van Tan** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le début de la déformation plastique dans les aciers soumis à une traction simple se produit parfois de façon continue et parfois de façon discontinue, c'est-à-dire par l'apparition d'un décrochement suivi d'un palier correspondant à la formation des bandes de Piobert-Lüders. L'apparition de l'un ou l'autre de ces modes de déformation dépend dans une large mesure de la morphologie de l'acier. Ainsi, on sait que dans un acier perlitique l'initiation de la déformation plastique se fait de façon continue alors que dans un acier sphéroïdisé de même dureté le début de la déformation plastique est caractérisé par l'apparition d'un décrochement suivi d'un palier ([1]). Malgré la très vaste bibliographie consacrée à ce problème, il ne semble pas y avoir de données systématiques sur l'influence de la température de revenu et de la teneur en carbone des aciers. Nous avons donc entrepris d'étudier, en fonction de la teneur en carbone, la forme du début des courbes de traction d'aciers de pureté commerciale trempés et revenus.

Des éprouvettes cylindriques (6,4 mm de diamètre et 24,5 mm de longueur utile) ont d'abord été austénitisées à des températures appropriées de façon à obtenir la même grosseur de grain (environ 0,04 mm) pour chaque type d'acier. Immédiatement après la trempe, les échantillons ont alors subi un revenu de 1 h à des températures s'étalant de 100 à 700°C. Enfin, les essais de traction ont été effectués à l'ambiante à une vitesse de $1{,}7.10^{-3}\ s^{-1}$ sur une machine dure Instron.

La figure 1 montre le début des courbes de traction relatives à l'acier S. A. E.-1065 après trempes et revenus aux températures indiquées. On remarque que le début de la déformation plastique se produit de façon continue tant et aussi longtemps que la température de revenu n'a pas atteint la valeur d'environ 475°C. D'autre part, pour des températures de revenu supérieures à celle-ci, le début de la déformation plastique est caractérisé par un décrochement suivi d'un palier dont la longueur augmente avec la température de revenu. Nous avons vérifié que, du moins en première approximation, l'allongement au palier est proportionnel à la différence ($\sigma_M - \sigma_{LEI}$) entre la limite élastique σ_M de l'acier trempé et revenu à 475°C et la limite élastique σ_{LEI} correspondant aux températures indiquées. Nous avons par ailleurs constaté que le même type de loi régit l'évolution de toutes les courbes de traction des aciers dont

les teneurs en carbone variaient entre 0,20 et 0,85. Nous avons été amenés à définir une contrainte σ_M au-dessus de laquelle on n'observe pas de plateau et au-dessous de laquelle la longueur du palier est proportionnelle à la différence entre σ_M et la limite élastique inférieure σ_{LEI} correspondante.

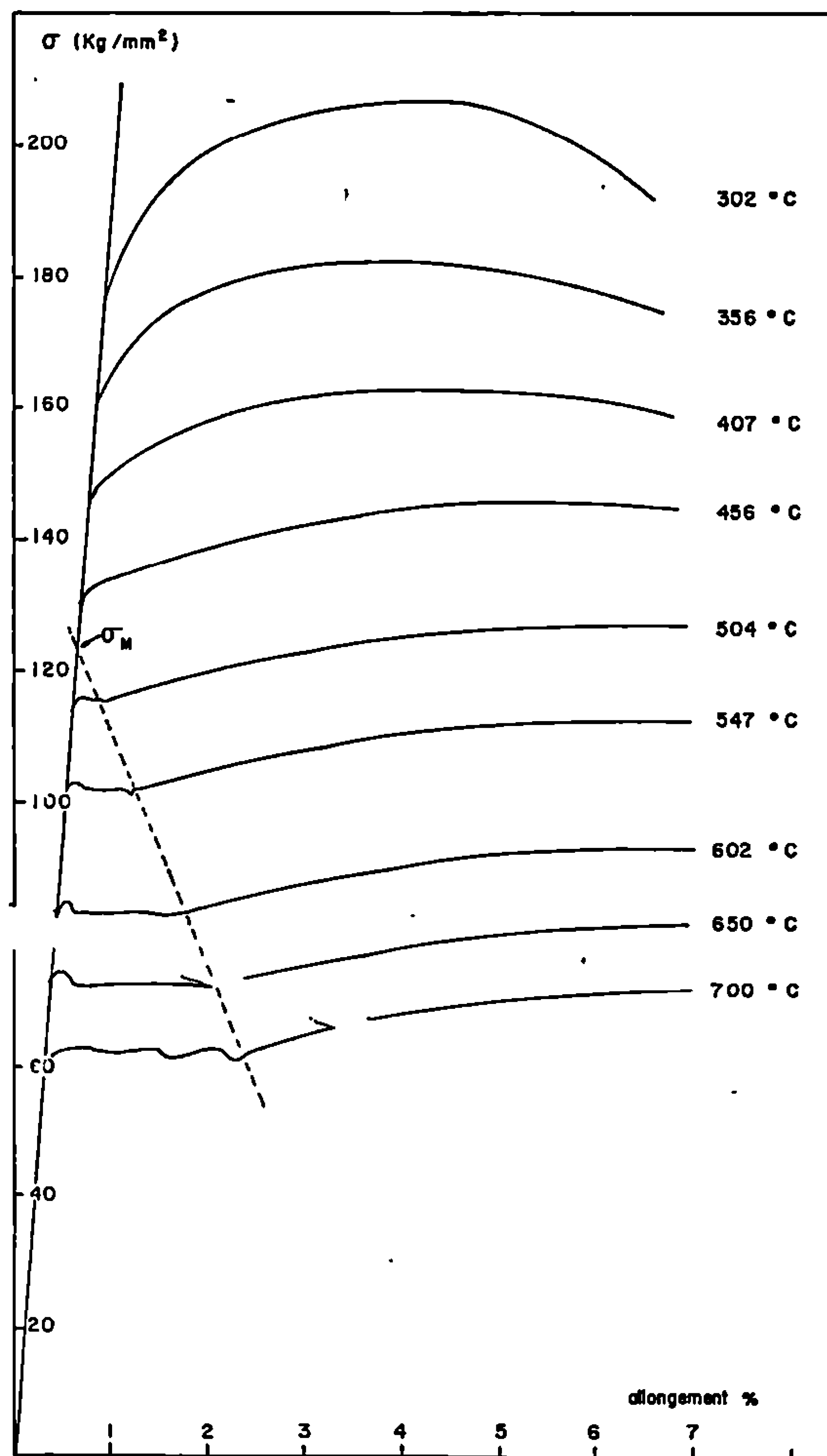


Fig. 1. — Début des courbes de traction de l'acier S. A. E.-1065 trempé et revenu pendant 1 h aux températures indiquées.

Ces valeurs de σ_M ont été portées en fonction de la teneur en carbone dans la figure 2 *a*. On observe d'abord une augmentation de σ_M avec la teneur en carbone jusqu'à environ 0,5 % de carbone, puis une diminution au-delà de cette teneur. La figure 2 *b* montre la variation de la température de revenu T_M correspondant à σ_M en fonction de la teneur en carbone. On constate que T_M varie en sens inverse de σ_M, elle passe par un minimum au lieu d'un maximum à la même teneur en carbone.

Il semble que le comportement observé puisse être expliqué à partir des deux hypothèses suivantes :

1° L'apparition du palier ne serait possible que lorsque la partie ferritique de la structure est recristallisée.

2° Le libre parcours moyen de la ferrite devrait être suffisant pour que les sources de Frank-Read puissent opérer librement.

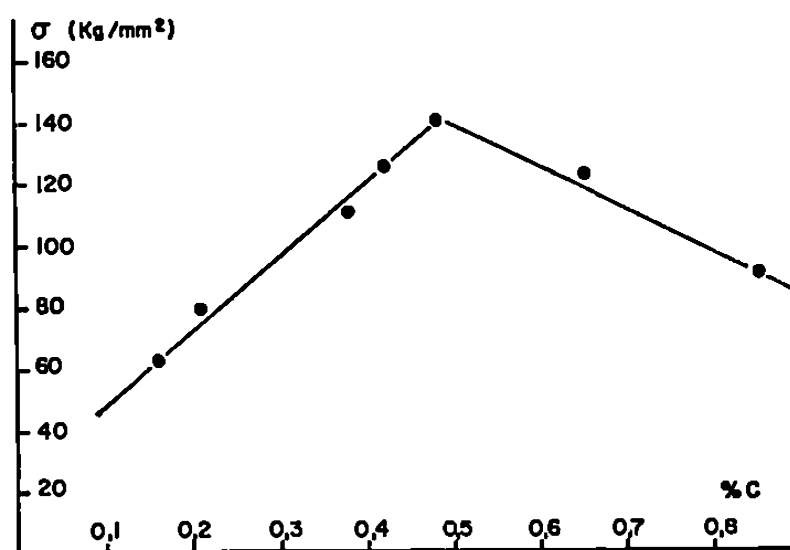


Fig. 2 *a*. — Variation de la contrainte σ_M en fonction de la teneur en carbone.

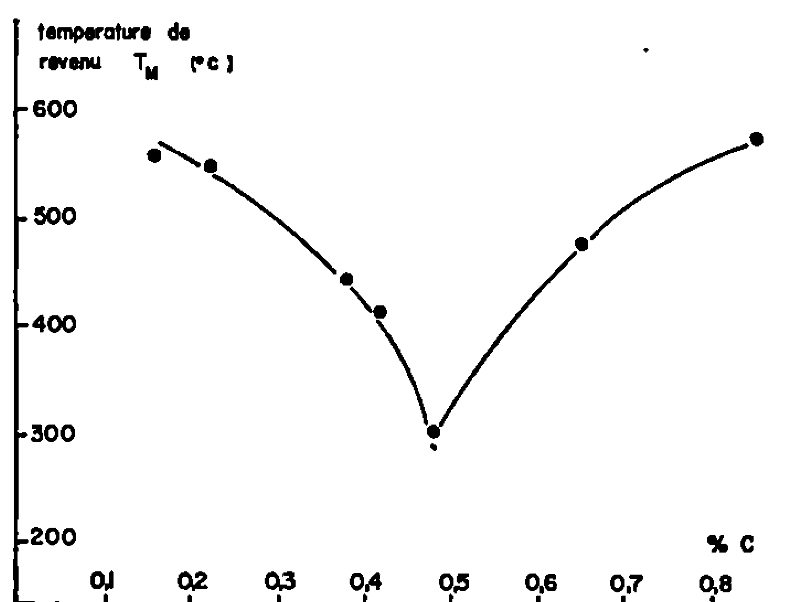


Fig. 2 *b*. — Variation de la température de revenu T_M en fonction de la teneur en carbone.

Les variations de σ_M et T_M représentées dans les figures 2 *a* et 2 *b* semblent donc être le résultat d'un compromis entre ces deux facteurs. A mesure que la teneur en carbone augmente, la température de recristallisation de la martensite revenue devrait diminuer. D'autre part, d'après les observations de Turkalo et Low ([2]), le libre parcours moyen de la ferrite observé immédiatement après la recristallisation diminue avec une augmentation de la teneur en carbone. Dans un acier doux, la recristallisation se produit seulement à haute température mais le libre parcours moyen de la ferrite dans ces conditions est alors considérable. D'autre part, avec une teneur en carbone élevée, la température de recristallisation est basse mais le revenu doit être effectué à une température relativement élevée

pour que le libre parcours moyen atteigne une valeur suffisante pour l'opération des sources de Frank-Read et le développement du palier. On peut ainsi comprendre pourquoi T_M passe par un minimum en fonction de la teneur en carbone.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) M. GENSAMER, E. B. PEARSALL, W. S. PELLINI et J. R. LOW, *Trans. A. S. M.*, 30, 1942, p. 983-1020.

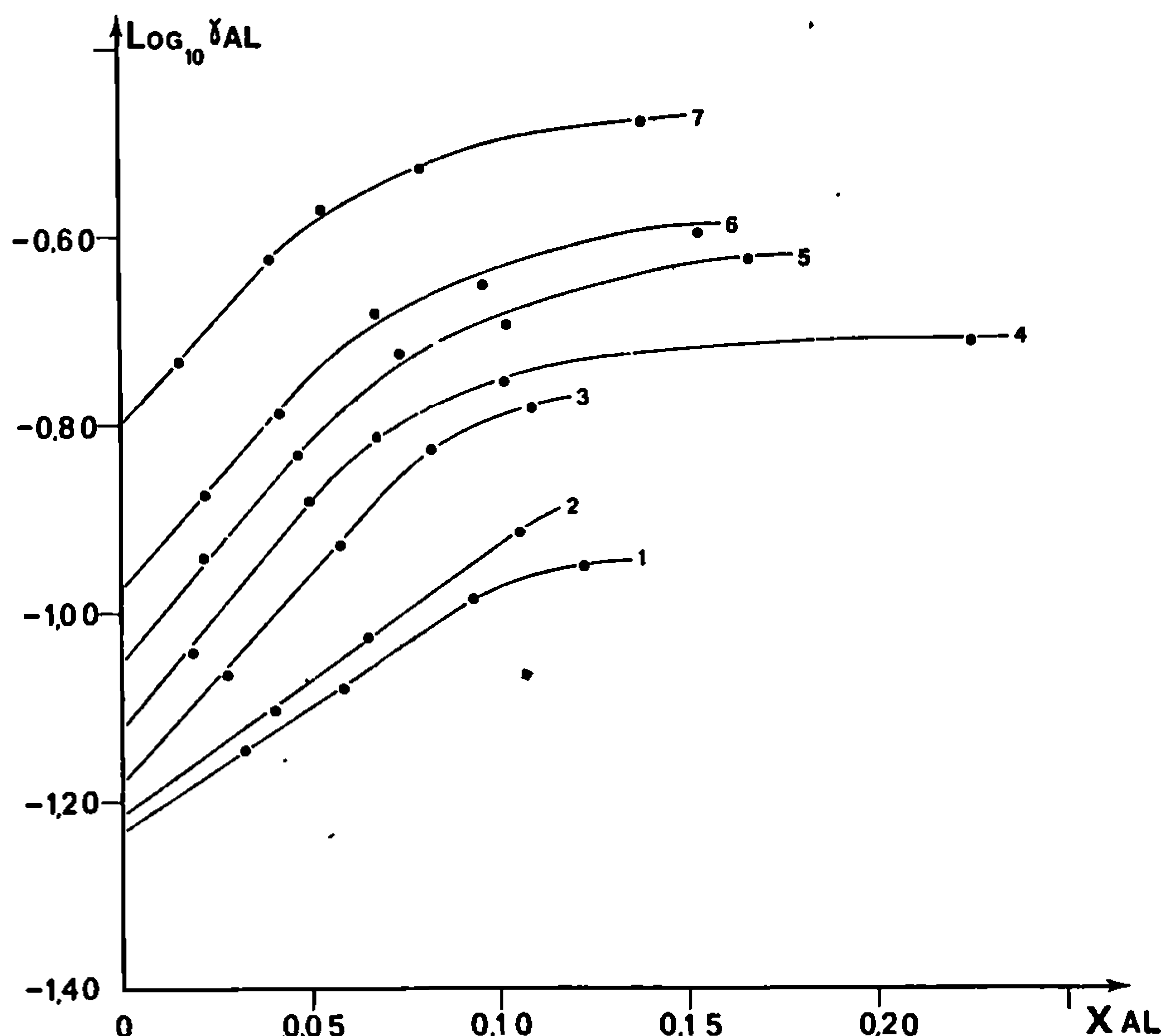
(2) A. M. TURKALO et J. R. LOW, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 750-758.

(*Université Laval, Faculté des Sciences,*
Département de Mines et Métallurgie, Québec 10, Canada.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sections isothermes à* 1900°K *du système métallique* Ag-Al-Fe-Si. *Activités de l'aluminium dans les alliages liquides* (Al, Fe, Si). Note (*) de MM. **Philippe Bedon**, **Ibrahim Ansara** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sections isothermes du système métallique Ag-Al-Fe-Si à 1900°K sont déterminées pour différents rapports x_{Si}/x_{Fe} par la méthode de partage. L'activité de l'aluminium dans les alliages (Al, Fe, Si) est déduite de ces diagrammes à partir des propriétés thermodynamiques du système Ag-Al.

La méthode de partage appliquée à des sytèmes ternaires pour l'étude thermodynamique des binaires composants est décrite dans une Note précédente [1]. Les auteurs ont étendu cette méthode au système métallique quaternaire Ag-Al-Si-Fe en vue de déterminer l'activité de l'aluminium dans les solutions ternaires (Al, Fe, Si).



Le principe consiste à suivre à une température donnée, la distribution de l'aluminium entre les solvants immiscibles Ag et Fe-Si pour différents rapports de composition $x_{Si}/x_{Fe} = \rho$.

Le potentiel chimique de l'aluminium est identique dans les deux phases immiscibles en équilibre, ce qui permet de calculer l'activité de l'aluminium dans le système ternaire Al-Si-Fe à partir des données d'activité de cet élément dans le système Ag-Al, les solubilités réciproques des métaux solvants étant négligeables.

TABLEAU I.

	Phase riche en argent.			Phase riche en fer.			
	Al.	Si.	Fe.	ρ.	Al.	Ag.	Si.
ρ = 0,035	0	< 0,07	1,40	0,0346	0	0,36	3,31
	1,91	–	1,51	0,0352	3,71	0,27	3,26
	3,70	–	1,37	0,0358	5,79	0,48	3,22
	6,52	–	1,54	0,0361	9,41	0,64	3,14
	8,45	–	1,82	0,0332	12,33	0,73	2,78
ρ = 0,049	0	< 0,07	–	–	0	–	–
	2,54	–	1,30	0,046	3,94	0,65	4,32
	4,52	–	1,41	0,049	6,48	0,72	4,37
	8,02	–	1,24	0,052	10,54	0,80	4,35
ρ = 0,095	0	< 0,07	1,30	0,0936	0	–	8,56
	2,03	–	1,36	0,0943	2,84	0,15	8,36
	5,00	–	1,42	0,0971	5,82	0,29	8,32
	7,73	–	1,51	0,0946	8,21	0,50	7,89
	9,99	–	1,61	0,0971	10,83	0,55	8,06
ρ = 0,119	0	< 0,18	0,95	0,117	0	0,30	10,47
	1,45	–	1,08	0,117	1,87	0,21	10,31
	4,78	–	1,01	0,118	4,92	0,44	10,01
	6,92	–	1,24	0,120	6,80	0,58	10,09
	10,14	–	1,45	0,121	10,32	0,74	9,63
	14,68	–	1,19	0,122	17,56	0,84	8,93
ρ = 0,161	0	< 0,07	0,52	–	0	0,91	–
	2,15	–	1,13	0,162	2,21	0,05	12,90
	4,97	–	1,20	0,157	4,66	0,57	12,88
	8,41	–	1,18	0,159	7,38	0,68	12,81
	10,95	–	1,58	0,160	10,15	0,66	11,49
	16,00	–	1,49	0,169	16,58	0,96	11,53
ρ = 0,180	0	< 0,07	0,82	0,181	–	0,10	15,48
	2,38	–	0,73	0,180	2,18	0,36	14,87
	4,96	–	0,96	0,181	4,16	0,49	14,69
	8,41	–	1,11	0,180	6,64	0,47	14,21
	11,27	–	1,14	0,176	9,62	0,78	13,46
	15,79	–	1,06	–	15,31	1,59	12,11
ρ = 0,263	0	< 0,18	0,21	0,264	0	0,44	20,78
	2,42	–	0,57	0,264	1,60	0,37	20,58
	6,30	–	1,60	0,261	3,92	0,91	19,88
	8,90	–	1,16	0,262	5,56	0,72	19,43
	11,90	–	2,27	0,262	7,97	1,06	18,89
	17,26	–	1,20	0,263	13,82	0,78	17,78

La technique expérimentale et l'appareillage utilisés sont décrits dans une Note précédente (2). La température de travail est de $1900 \pm 5^{\circ}$K. Une étude cinétique montre que l'équilibre est atteint au bout de 4 h. Les résultats obtenus sont exprimés en atomes % pour sept sections quasi ternaires ($\rho.10^2 = 3{,}5$, 4,9, 9,5, 11,9, 16,1, 18, 26,3) et pour des concentrations en aluminium et en silicium dans la phase riche en fer comprise entre 0 et 20 at. % (tableau I).

TABLEAU II.

ρ_{moyen}.	x_{Si}.	x_{Al}.	γ_{Al}.
(1) $\rho = 0,035$	3,26	3,21	0,072
	3,22	5,79	0,083
	3,14	9,41	0,103
	2,78	12,33	0,112
(2) $\rho = 0,049$	4,32	3,94	0,080
	4,37	6,48	0,094
	4,35	10,54	0,123
(3) $\rho = 0,095$	8,36	2,84	0,087
	8,32	5,82	0,118
	7,89	8,21	0,149
	8,06	10,83	0,165
(4) $\rho = 0,119$	10,31	1,87	0,092
	10,01	4,92	0,132
	9,99	6,80	0,155
	9,63	10,32	0,177
	8,93	17,56	0,192
(5) $\rho = 0,161$	12,90	2,25	0,115
	12,88	4,66	0,147
	12,81	7,38	0,187
	11,49	10,15	0,203
	11,53	16,58	0,237
(6) $\rho = 0,180$	14,87	2,18	0,134
	14,54	4,16	0,163
	14,21	6,64	0,208
	13,26	9,62	0,224
	12,11	15,31	0,253
(7) $\rho = 0,263$	20,58	1,60	0,186
	19,88	3,92	0,236
	19,43	5,56	0,269
	18,89	7,97	0,296
	17,78	13,82	0,330

La connaissance des points conjugués permet de calculer, à 1900°K, l'activité de l'aluminium dans le système Al-Fe-Si pour les sept sections quasi binaires à partir des activités de l'aluminium dans le système Ag-Al. Ces dernières ont été calculées à partir des données de Wilder et Elliott obtenues par méthode électrochimique ([3]). Les valeurs du coefficient d'activité de l'aluminium dans les alliages (Al, Fe, Si) sont portées dans le tableau II et représentées sur la figure.

Par ailleurs, les sections quasi ternaires déterminées, permettent de calculer le coefficient d'interaction $(\varepsilon_{Al}^{Si})_{Fe}$ pour $x_{Al} \to 0$, $x_{Si} \to 0$ indépendamment des propriétés thermodynamiques du système Ag-Al, ce paramètre étant défini uniquement par l'orientation et la position relatives des conodes. Le coefficient d'interaction obtenu a la valeur

$$(\varepsilon_{Al}^{Si})_{Fe} = 3 \pm 1.$$

Celle-ci est sensiblement différente de celle que proposent Chipman et Floridis (4) :

$$(\varepsilon_{Al}^{Si})_{Fe} = 6,9.$$

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) E. Bonnier, P. Desré et I. Ansara, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1524.
(2) F. Vachet, P. Desré et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 453.
(3) T. C. Wilder et J. F. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, p. 625.
(4) J. Chipman et T. P. Floridis, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 456.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G.,* 18, *rue Hoche, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Application des mesures de force électromotrice à l'étude cinétique de la désoxydation du fer liquide.* Note (*) de MM. **Christian Gatellier, Krister Torssell** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation d'une cellule électrochimique a permis de suivre l'évolution de l'activité de l'oxygène dans le fer liquide lors de l'addition d'éléments désoxydants (silicium ou titane). La dissolution et l'homogénéisation du désoxydant dans le bain ainsi que la précipitation des inclusions sont très rapides. Les constantes d'équilibre obtenues entre éléments dissous et oxyde formé sont en bon accord avec les valeurs thermodynamiques.

Lors des essais de désoxydation du fer liquide, il est intéressant de suivre, en continu, l'évolution de la teneur en oxygène dissous afin de déterminer la cinétique de formation des inclusions d'oxyde ainsi que le moment où les conditions d'équilibre, entre les différents constituants du bain et l'oxyde formé, sont atteintes. Ceci permet de connaître la vitesse de précipitation des inclusions et aussi la quantité d'inclusions qui peuvent décanter à un instant donné (cf. *fig.* 1 et 2).

La méthode utilisée jusqu'à présent consistait à suivre la variation de l'oxygène total, à l'aide des analyses effectuées sur des échantillons de métal prélevés dans le bain; mais il n'était pas possible par cette méthode de différencier l'oxygène dissous de l'oxygène fixé sous forme d'oxydes.

La mise en œuvre d'une pile électrochimique de concentration en oxygène utilisant comme électrolyte la solution solide $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ permet de déterminer, en continu, par une mesure de force électromotrice, l'activité de l'oxygène dans le fer :

$$E = \frac{RT}{4F}\left(\ln P_1 - \frac{2\,\Delta G^0}{RT} - 2\ln a_0\right),$$

où P_1 est la pression partielle d'oxygène de référence (air); ΔG^0 l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le fer et a_0 l'activité de l'oxygène dissous [1].

La connaissance de cette activité, donc de l'oxygène en solution et sa comparaison avec l'oxygène total mesuré dans les prélèvements rendent également possible, en principe, la mise en évidence de la présence (ou de l'absence) de fines particules d'oxyde en suspension dans le métal liquide en fin de décantation [2].

Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui cité précédemment [1]. La charge métallique est constituée de 1 kg de fer contenant initialement environ entre 0,06 et 0,08 % d'oxygène.

La variation de la force électromotrice consécutive à l'addition, soit de silicium, soit de titane, est enregistrée en continu. A partir de ces courbes, à chaque instant, l'activité de l'oxygène dans le bain est calculée

en utilisant la relation précédente avec pour enthalpie libre de dissolution $\Delta G^0 = -29\,380$ cal/at-g à 1600°C ([1]). La teneur en oxygène à l'équilibre est déterminée par $[\% \mathrm{O}]_{\mathrm{Fe}} = a_0/f_0$, expression dans laquelle le coefficient d'activité s'exprime par $\log f_0 = e_0^0 [\% \mathrm{O}]_{\mathrm{Fe}} + e_0^{\mathrm{M}} [\% \mathrm{M}]_{\mathrm{Fe}}$. Les coefficients d'interaction de Wagner utilisés pour ce calcul sont respectivement :

$$e_0^0 = -0{,}2 \ (^3); \quad e_0^{\mathrm{Si}} = -0{,}14 \ (^3); \quad e_0^{\mathrm{Ti}} = -0{,}19 \ (^4);$$
$$e_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Si}} = +0{,}32 \ (^3) \quad \text{et} \quad e_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Ti}} = +0{,}048 \ (^4).$$

Les résultats sont portés sur la figure 1 pour le silicium et sur la figure 2 pour le titane. La teneur en oxygène dissous décroît très rapidement

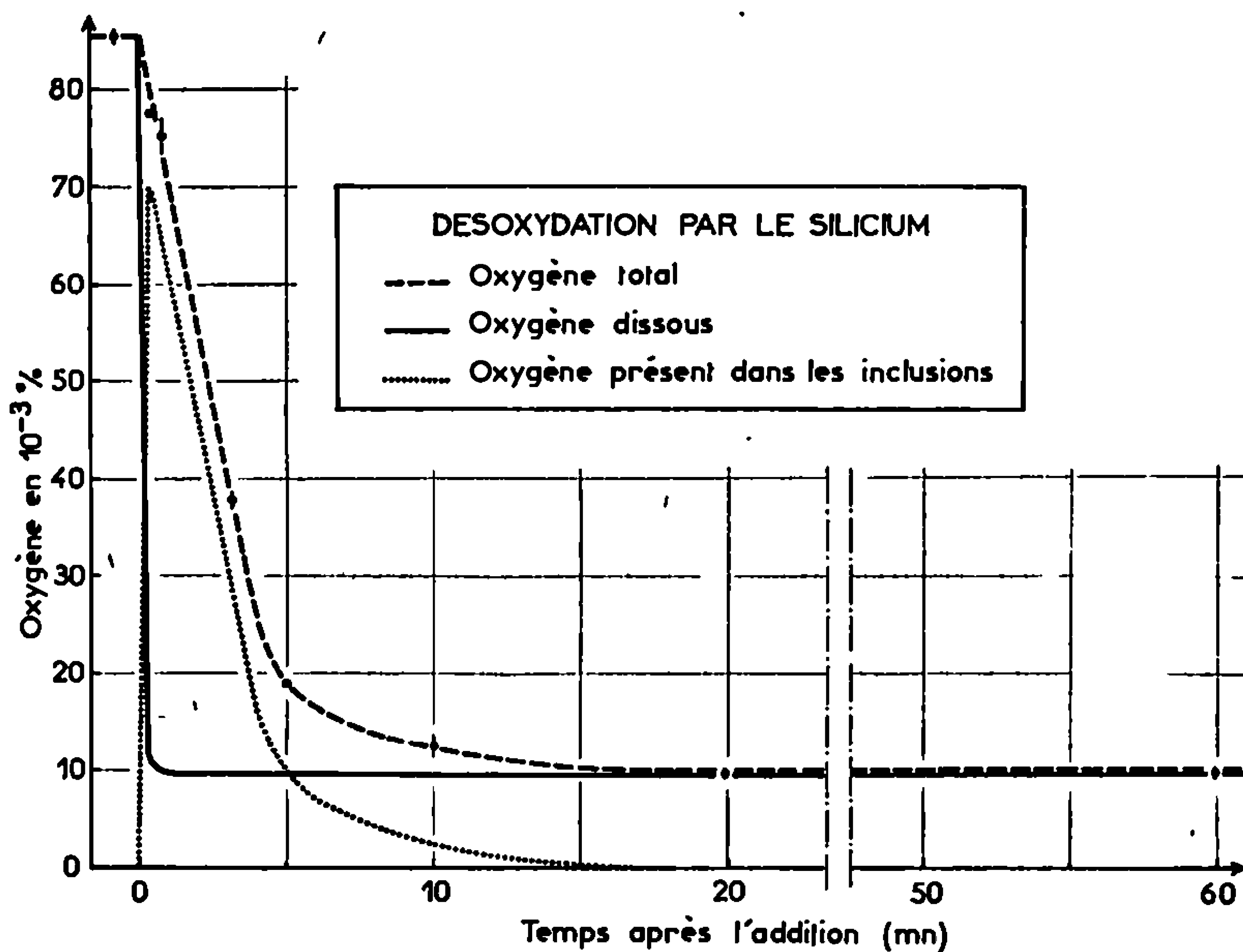


Fig. 1.

puis devient constante. L'évolution de cette courbe représente l'ensemble des cinétiques relatives à la dissolution suivie de l'homogénéisation dans le bain du désoxydant et à la réaction entre celui-ci et l'oxygène présent. Les expériences ont montré que si l'on faisait varier le mode d'introduction de l'addition dans le bain, la forme de cette courbe pouvait être modifiée mais que dans les meilleures conditions l'équilibre était atteint en moins de 5 s. Ceci veut dire que la précipitation et par conséquent la germination et la croissance des inclusions par diffusion sont terminées dans cet intervalle de temps. Ce résultat est en bon accord avec les calculs théoriques de Lindborg et Torssell ([5]) et avec l'examen micrographique des premiers prélèvements réalisés après l'addition dans lesquels on trouve un grand nombre de fines inclusions ([6]).

La connaissance de la forme de la courbe relative à l'oxygène en solution, c'est-à-dire essentiellement la cinétique de l'homogénéisation du bain,

peut aussi souvent expliquer des variations de la vitesse de séparation des inclusions d'un essai à l'autre [6].

Les figures 1 et 2 montrent également l'évolution de la quantité d'oxygène présente sous forme d'inclusions. Ces courbes correspondent à la différence entre l'oxygène total et l'oxygène dissous et ce n'est que cette fraction de l'oxygène préexistant qui peut être éliminée. Dans le cas du silicium la décantation paraît complète, mais il ne semble pas en être ainsi dans le cas du titane.

Les teneurs en oxygène déduites des mesures de force électromotrice et celles obtenues par analyse des prélèvements sont comparées dans

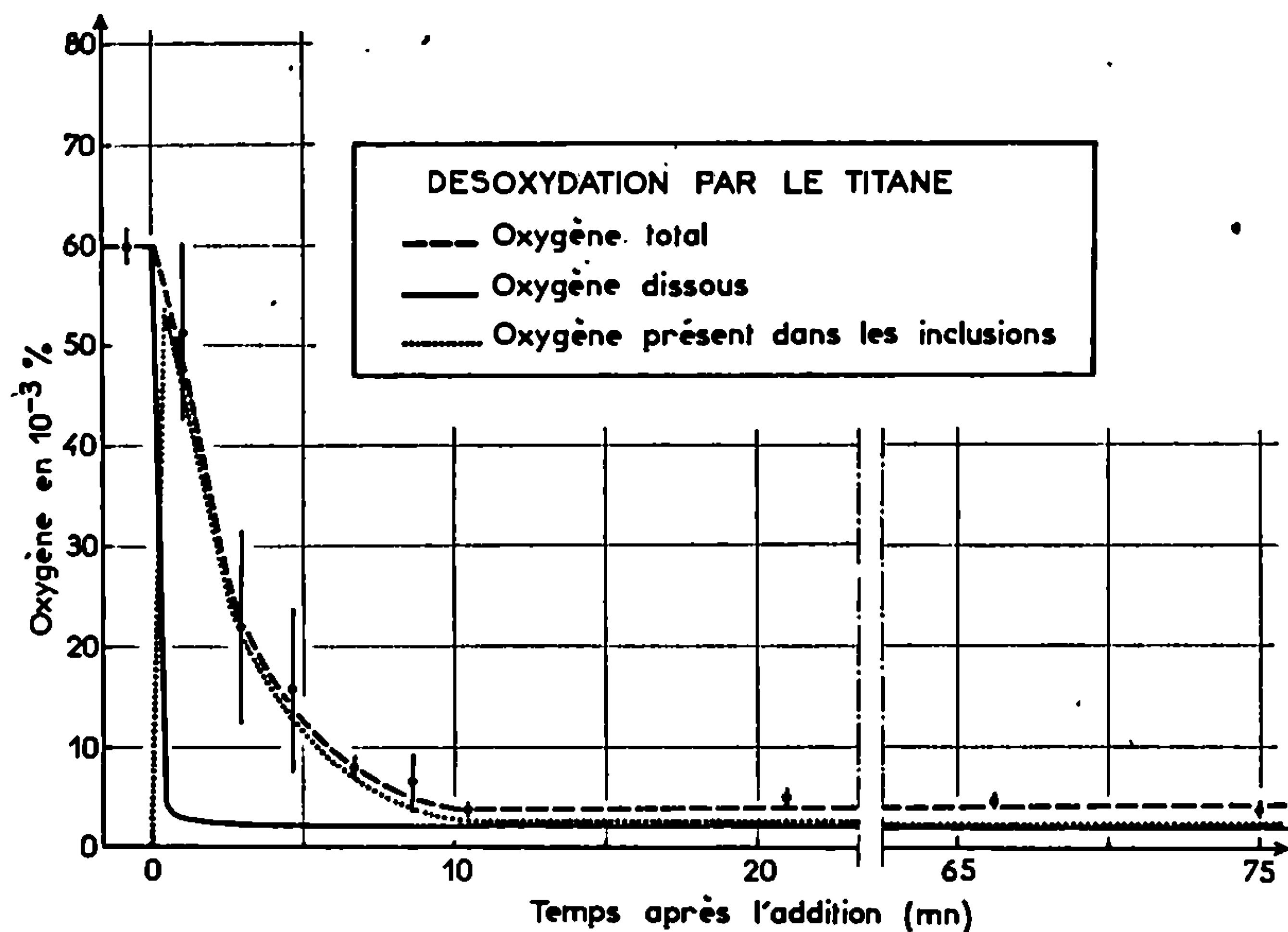


Fig. 2.

le tableau I. Les valeurs de la constante d'équilibre pour la réaction $[M]_{Fe} + 2[O]_{Fe} = MO_2$ calculées à partir des résultats expérimentaux sont très voisines de celle proposée par Chipman et Elliott [7] pour SiO_2 et de celle calculée à partir des données thermodynamiques [3] pour TiO_2 (tableau I).

TABLEAU I.

Élément désoxydant.	θ (°C) de l'essai.	Éléments en solution dans le fer. Mesures de f. é. m. a_O.	$[\% O]_{f.é.m.}$.	Analyse chimique. [% O].	[% M].	Constante d'équilibre à la température de l'essai $\log \frac{a_O^2 a_M}{a_{MO_2}}$. Valeur expérimentale.	Valeur thermodynamique.
Silicium.	1600 ± 10	$0,010_0$	$0,011_0$	$0,010_0$	$0,27_2$	—4,48	—4,55 ± 0,09
	1610 ± 10	$0,010_2$	$0,011_3$	$0,011_6$	$0,29_5$	—4,43	—4,46 ± 0,09
Titane ..	1615 ± 10	$0,002_4$	$0,002_7$	$0,004_3$	$0,30_0$	—5,74	—6,15 ± 0,09
	1600 ± 10	$0,002_0$	$0,002_3$	$0,004_1$	$0,26_5$	—5,96	—6,29 ± 0,09

(*) Séance du 10 juin 1968.

([1]) C. GATELLIER et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1133.

([2]) O. REPETYLO, M. OLETTE et P. KOZAKEVITCH, *J. Metals*, 19, 1967, p. 45-49.

([3]) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER et V. RAMAKRISHNA, *Thermochemistry for Steelmaking*, II, Addison Wesley, Reading, U. S. A., 1960.

([4]) J. CHIPMAN, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 767.

([5]) U. LINDBORG et K. TORSSELL, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 92-102.

([6]) K. TORSSELL, *Jernkontorets Annaler*, 151, 1967, p. 890-949.

([7]) J. CHIPMAN et J. F. ELLIOTT, *Electric Furnace Steelmaking*, II, Editor Sims, Wiley and Sons, New-York, 1963.

(*Département Chimie,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie française,
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines*
et *Conseil National Suédois pour la Recherche technique,*
Stockholm, Suède.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude du module complexe de torsion du chlorure de polyvinyle en fonction de la température. Cas du chlorure de polyvinyle rigide (non plastifié).* Note (*) de M. **Jean Beautemps**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des variations, en fonction de la température, du module complexe de torsion de plusieurs lots de chlorure de polyvinyle, différant par la masse moléculaire moyenne et la stéréorégularité, met en évidence deux domaines d'absorption mécanique. L'un, situé vers — 60°, est indépendant de la masse et de la stéréorégularité; l'autre, situé entre 80 et 100°, permet de caractériser la stéréorégularité des produits.

Introduction. — L'étude a porté sur huit lots de chlorure de polyvinyle polymérisés en suspension, dont les caractéristiques principales sont reportées dans le tableau I. En modifiant les conditions de polymérisation, on a pu faire varier la stéréorégularité [([1]), ([2])] et la masse moléculaire moyenne caractérisée par l'indice de viscosité A.F.N.O.R.

Tableau I.

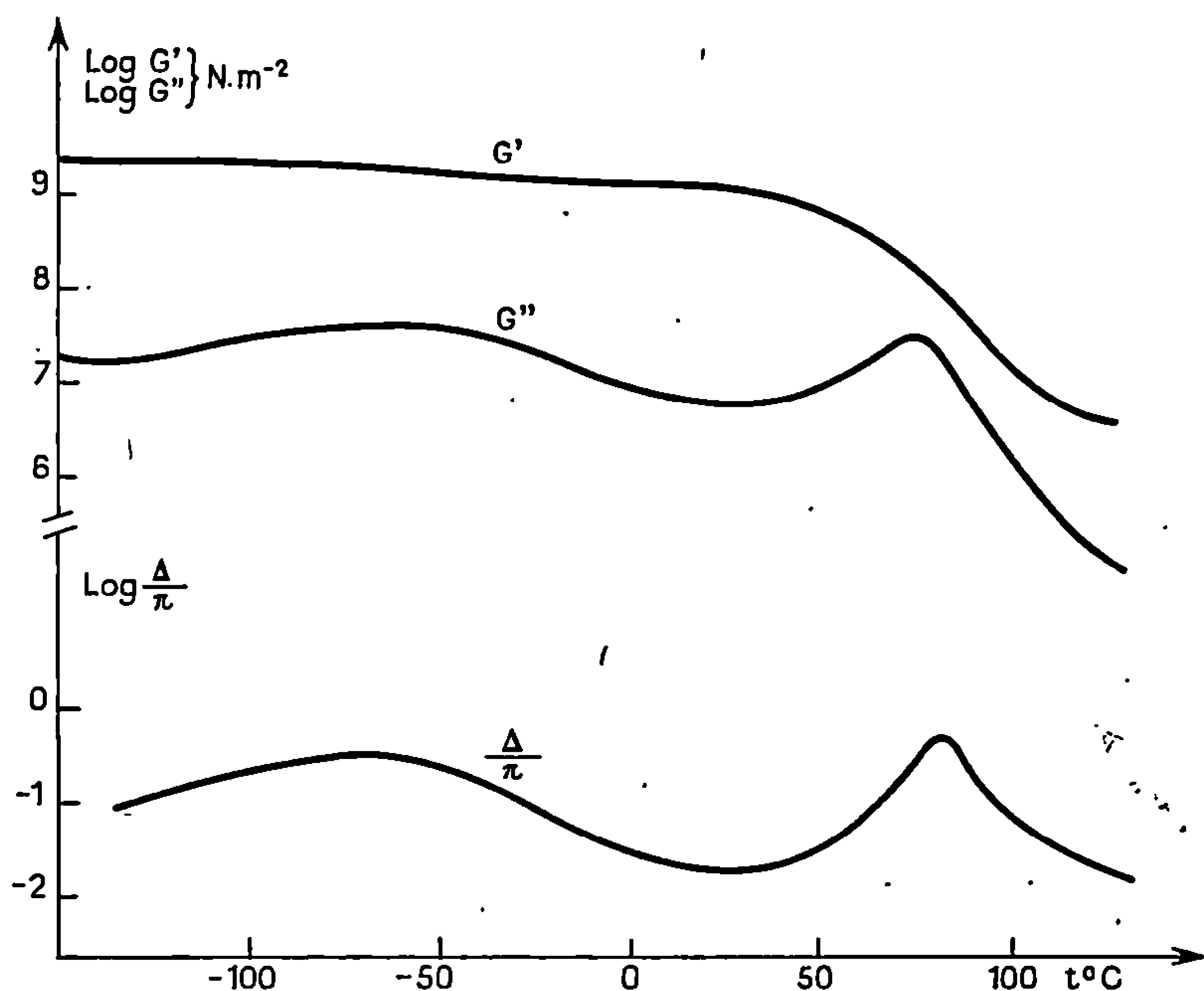
Lot.	Température de polymérisation (°C).	Système catalytique.	Indice de viscosité A.F.NO.R.
1.........	+ 65	Peroxyde de lauroyle	88
2.........	+ 50	Peroxyde de lauroyle	140
3.........	+ 15	Azo-bis-isobutyronitrile, sous rayonnement ultraviolet	76
4.........	+ 15	Système oxydoréducteur : acide ascorbique + H_2O_2 + Cl_2Zn	180
5.........	— 10	Peroxyde de trichloracétyle + agent de transfert	100
6.........	— 10	Peroxyde de trichloracétyle + agent de transfert	125
7.........	— 10	Peroxyde de trichloracétyle	235
8.........	— 10	Peroxyde de trichloracétyle	440

Appareillage. — Le pendule de torsion que nous avons construit se compose essentiellement d'un volant d'inertie horizontal suspendu, pouvant osciller dans son plan, autour de son axe vertical. L'éprouvette, constituant le couple de rappel, est fixée entre l'axe du volant et le socle de l'appareil. Une enceinte thermique, refroidie à l'azote liquide, permet d'effectuer des mesures de — 160 à + 200°.

La période des oscillations et leurs amplitudes successives permettent de calculer les parties réelle G′, imaginaire G″, du module complexe de torsion et le facteur de pertes $\Delta/\pi = G''/G'$.

Préparation des échantillons. — Les produits sont stabilisés avec 3 % de bis-(isooctyloxycarbonylméthylthio)-dibutylstannane. Ils sont travaillés 30 mn à 180° au mélangeur à cylindres, puis mis en plaques de 2 mm d'épaisseur, sous presse, à 180° également. Après refroidissement, les plaques sont traitées 48 h à 120°. On y découpe ensuite, à l'emporte-pièces, les éprouvettes qui serviront aux mesures.

Résultats. — Les courbes représentant les variations de G′, G″ et Δ/π en fonction de la température sont schématisées sur la figure ci-jointe.



Elles sont caractérisées par deux zones d'absorption α et β et par la chute rapide et importante de G′ entre 50 et 100°.

Zone d'absorption β : Son maximum se situe vers — 60°; elle est identique pour tous les produits. Elle n'est donc caractéristique ni de la stéréo-régularité, ni de la masse moléculaire.

Zone d'absorption α : Elle correspond à la zone de transition vitreuse. Tous les produits étudiés, qui ont un comportement identique jusqu'aux températures voisines de l'ambiante, se différencient au-delà. Nous avons reporté dans le tableau II les valeurs des paramètres suivants :

G'_{25} : valeur de la partie réelle du module à 25°, exprimée en 10^{-9} N.m^{-2};
G'_{125} : valeur de la partie réelle du module à 125°, exprimée en 10^{-6} N.m^{-2};
$t_{G''\alpha}$: température du maximum de G″ dans la zone α;
$t_{\Delta\alpha}$: température du maximum de Δ/π dans la zone α;
$\delta_1 t$: intervalle de température correspondant à la largeur à mi-hauteur de la courbe Δ/π dans la zone α;

$\delta_2 t$: intervalle de température $t_{\Delta\alpha} - t_{G''\alpha}$;

$\delta_3 t$: intervalle de température correspondant à la chute de G′ d'une puissance de 10 entre les valeurs $G'_{25}/2$ et $G'_{25}/20$.

TABLEAU II.

Lot.	G'_{25}.	G'_{125}.	$t_{G''\alpha}$.	$t_{\Delta\alpha}$.	$\delta_1 t$.	$\delta_2 t$.	$\delta_3 t$.
1.......	1,12	3	82,5	87,5	11,5	5	7,5
2.......	1,05	2,5	80	85	11,5	5	7,5
3.......	1,12	5	82,5	90	16	7,5	8,5
4.......	1,10	4	85	91	12	6	7,5
5.......	1,02	6	87,5	97	17,5	9,5	12,5
6.......	1,15	8,5	88,5	98,5	20	10	12,5
7.......	1,15	8	89	97	15,5	8	10
8.......	1,12	7	89,5	96,5	13,5	7	10

Toutes les températures sont exprimées en degrés centigrades.

A l'exception de G'_{25} et G'_{125}, ces paramètres caractérisent la zone d'absorption α.

On constate les trois points suivants :

— La température $t_{G''\alpha}$ est en bon accord avec la température de transition vitreuse déterminée par analyse thermique différentielle.

— Les intervalles $\delta_1 t$, $\delta_2 t$ et $\delta_3 t$ augmentent quand la température de polymérisation diminue; mais, pour une même température de polymérisation, ils diminuent légèrement quand l'indice de viscosité A.F.N.O.R. augmente.

— Au-delà de la zone d'absorption α, les produits les plus stéréorégulés sont les plus rigides.

Ces mesures montrent que, dans la zone de transition vitreuse, les propriétés rhéologiques dynamiques aux faibles déformations du chlorure de polyvinyle sont influencées par la stéréorégularité et la masse moléculaire moyenne.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherches passé avec la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 5 juin 1968.

(1) FORDHAM et coll., *J. Pol. Sci.*, 41, 1959, p. 73.

(2) TAKEDA, *J. Pol. Sci.*, 57, 1962, p. 383.

(*Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc,
Centre de Recherches des Carrières, Saint-Fons, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du trifluorure monoxyde d'azote.*
Note (*) de MM. **Roland Bougon**, **Jean Chatelet**, **Jean-Pierre Desmoulin** et **Pierre Pluchien**, présentée par M. Francis Perrin.

La synthèse directe de ONF_3 à partir de fluor et de fluorure de nitrosyle est possible avec un bon rendement sous pression élevée. La réaction est équilibrée : l'étude de l'équilibre à température variable entre 260 et 370°C, et à pression variable entre 100 et 350 bars, a permis le calcul de l'enthalpie de formation de ONF_3 :

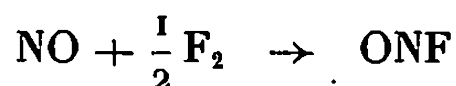
$$\Delta H_F^0 = -34,1 \pm 0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

Plusieurs méthodes de préparation de ONF_3 ont été préconisées. Elles partent toutes du fluorure de nitrosyle ONF qu'on fluore, soit par l'hexafluorure d'iridium [(1), (2)], soit par le fluor moléculaire : ce dernier doit être activé photochimiquement (3) ou utilisé sous des pressions élevées (4). Un autre procédé consiste à décomposer thermiquement et sous courant de fluor, l'hexafluoronickelate de nitrosyle $NiF_6(NO)_2$ lui-même formé par action du mélange $NOF + F_2$ sur le fluorure de nickel [(1), (2)].

Nous avons, pour notre part, établi le principe d'une réaction d'équilibre $ONF + F_2 \rightleftharpoons ONF_3$ et nous nous sommes attachés à mesurer la constante d'équilibre prise, en première approximation égale à $K_p = P_{ONF_3}/P_{ONF} \cdot P_{F_2}$. Dans une seconde approximation, l'influence de la non-idéalité des constituants a été estimée.

1. Appareillage et mode opératoire. — Ceux-ci sont pratiquement identiques à ceux décrits dans une Note précédente (6). L'appareil consiste essentiellement en un réacteur haute pression en monel, surmonté d'un manomètre enregistreur. Le mode opératoire comporte quatre phases : introduction des réactifs par condensation dans le réacteur refroidi à — 195°C, chauffage jusqu'à la température choisie et maintien de cette température jusqu'à stabilisation de la pression intérieure (à 1 atm près), trempe de l'équilibre par immersion du réacteur dans l'azote liquide, et enfin analyse du mélange final.

Les réactifs de départ utilisés sont, non pas ONF et F_2 mais NO et F_2. En effet, ONF est relativement difficile à conserver pur; comme la réaction



$$NO + \frac{1}{2} F_2 \rightarrow ONF$$

procède rapidement, même à basse température, on obtient le mélange $ONF + F_2$ bien avant que commence la fluoration du fluorure de nitrosyle et les résultats cherchés ne peuvent être perturbés.

La montée en température dure environ 30 à 40 mn. Les temps de réaction indiqués dans les tableaux ci-joints sont comptés à partir de l'obtention de la température désirée : dans la plupart des cas, la réaction a notablement

avancé avant atteinte du palier et les temps indiqués sont donc très approchés, difficilement exploitables pour des calculs cinétiques.

L'efficacité de la trempe est vérifiée en suivant la chute de pression intérieure lors de l'immersion dans l'azote liquide : le passage par les températures intermédiaires est trop rapide pour que l'équilibre puisse être sensiblement modifié.

Pour déterminer les concentrations à l'équilibre, on élimine le fluor excédentaire par pompage sur le réacteur maintenu dans l'azote liquide. Le mélange $ONF + ONF_3$ obtenu est alors dosé par absorption infrarouge : on vérifie bien que tout l'oxyde d'azote introduit est retrouvé sous la forme ONF et ONF_3; la concentration en fluor restant est calculée par différence avec la pression totale à l'équilibre.

2. Résultats. — Dans une première série d'essais nous travaillons à température variable et à nombre total de moles constant, donc à des pressions d'équilibres sensiblement différentes compte tenu des différences de température et de rendement.

Le rapport des concentrations initiales F_2/NOF est maintenu constant sauf pour un essai à 270°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Température (°C).	$\frac{P.F_2}{P.FNO}$ (initiales).	Pression totale à l'équilibre (atm).	Temps de réaction (mn).	K_p (atm^{-1}).
260	10,3	284	365	$3,99.10^{-2}$
270	1,77	210	305	2,42 »
280	10,3	288	57	2,80 »
300	10,3	300	40	1,72 »
320	10,3	310	15	$7,78.10^{-3}$
350	10,3	333	11	3,55 »
370	10,3	350	4	2,71 »

Cet ensemble de valeurs permet un calcul statistique de la variation de $\text{Log}_e K_p$ en fonction de $1/T$, soit

$$\text{Log}_e K_p = \left(\frac{8,6 \pm 1,3}{T}\right) 10^3 - (19,3 \pm 2,2),$$

où les erreurs sont estimées au seuil de confiance 95 %.

On en déduit, pour la réaction de synthèse (¹) :

— une variation d'enthalpie :

$$\Delta H_r^0 = -17\,150 \pm 2\,600 \text{ cal.mole}^{-1}$$

— et une variation d'entropie :

$$\Delta S_r^0 = -38,5 \pm 4,4 \text{ u. e.}$$

Adoptant comme enthalpie de formation de ONF $\Delta H_f^0 = -15,8$ kcal.mole^{-1}, et comme entropie standard de F_2 et NOF respectivement $S_{298}^0(F_2) = 48,5$, $S_{298}^0(ONF) = 59,2$, il vient finalement pour la formation de ONF_3 à partir des éléments :

$$\Delta H_f^0(ONF_3) = -32,8 \pm 2,6 \text{ kcal.mole}^{-1},$$
$$S^0(ONF_3) = 69,2 \pm 3,4 \text{ u. e.}$$

Ces valeurs se comparent correctement à celles de l'entropie statistique déduite des données spectroscopiques ([5])

$$S_{298}^0 = 66,5 \text{ u. e.}$$

et de l'enthalpie de formation telle qu'on peut la calculer à partir des chaleurs des liaisons N—F et N—O dans les composés NF_2, N_2F_4, NF_3, NOF, NO_2F, soit

$$\Delta H_f^0 \simeq 31 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

Cependant l'erreur sur les valeurs obtenues reste assez grande compte tenu de la dispersion et du petit nombre de points ayant servi au tracé de log K_p (1/T).

Il est possible d'affiner la valeur de ΔH_f^0 en employant une autre méthode : nous avons effectué une seconde série de manipulations, à température constante 280°C, mais à pression variable pour estimer l'effet de la non-idéalité des réactifs. Les résultats sont reportés sur le tableau II.

TABLEAU II.

Température de réaction de 280°C.

$\frac{P.F_2}{P.ONF}$ (initiales).	Pression totale à l'équilibre (atm).	Temps de réaction (mn).	K_p (10^{-2} atm^{-1}).
10,3	294	60	2,90
10,3	288	57	2,80
1,5	204	140	1,55
2	130	110	1,59
5	110	70	2,03
1,5	103	120	1,52

L'influence de la pression totale est particulièrement nette; une influence mal élucidée et de toute façon peu significative de l'excès de fluor est également possible. La variation de la constante d'équilibre approchée avec la pression montre que les activités de NOF et de NOF_3 sont très notablement différentes de 1 sous pression élevée. Comme elles doivent tendre vers 1 quand la pression totale décroît on est raisonnablement fondés de prendre pour vraie valeur de la constante d'équilibre à 280°C la valeur minimale observée, l'erreur possible ne pouvant pas excéder $0,5 \cdot 10^{-2}$ atm^{-1}, soit $K_p(280°C) = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ atm^{-1}.

Le calcul peut alors être achevé classiquement : on estime que les entropies statistiques de ONF_3, ONF et F_2 à 553°K sont connues à 0,1 u. e. près. On obtient finalement pour enthalpie standard de formation de ONF_3 à partir des éléments :

$$\Delta H_f^0(ONF_3) = -34,1 \pm 0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) NEIL BARTLETT, J. PASSMORE et E. J. WELLS, *Chem. Comm.*, n° 7, 1966, p. 213.

(2) NEIL BARTLETT, S. P. BEATON et N. K. JHA, *Chem. Comm.*, n° 6, 1966, p. 168.

(3) WALTER MAYO, U. S. n° 3.320.147 (Cl.-204-177), N.A.A. Inc., 6 mai 1967.

(4) ALLIED, Chemical Corp. Brit. n° 1.066.679 (Cl. Colb.), 26 avril 1967.

(5) E. C. CURTIS, D. PILIPOVICH et W. H. MOBERLY, *J. Chem. Phys.*, 46, n° 8, 1967, p. 2904.

(6) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1747.

(*Service de Documentation de Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le fluorure-vanadate de sodium, ses analogies avec le fluorure-orthophosphate.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Daniel Fournier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un fluorure-vanadate de sodium NaF, 2 Na_3VO_4, 19 H_2O correspond au fluorure-orthophosphate NaF, 2 Na_3PO_4, 19 H_2O. Il est aussi à solubilité congruente dans un large domaine de température, avec caractères cristallographiques très voisins. Les deux sels, cubiques faces centrées, syncristallisent en toutes proportions à partir de leurs solutions aqueuses mixtes. Ils donnent une solution non fractionnable à 55°C; cette solution est très pauvre en fluorure-phosphate. Ces composés se comportent comme de parfaits sels doubles en milieu aqueux.

1. Le système — H_2O, Na^+, F^-, VO_4^{3-} — donne un composé double riche en eau NaF, 2 Na_3VO_4, 19 H_2O, soit, à l'eau près, $Na_7FV_2O_8$ qui est une phase solide stable rencontrée depuis — 3,7°C jusqu'à 109°C limite considérée ici. Il est à solubilité congruente depuis — 2,7°C, température cryohydratique, jusqu'à 61°C, et a toujours un grand domaine de cristallisation.

Ce composé est analogue à celui rencontré dans le système au phosphate correspondant ([1]) : caractères cristallographiques très voisins, cubique faces centrées avec très grand paramètre : $a = 28{,}27$ Å pour le fluorure vanadate dont le tableau ci-dessous donne le spectre de raies indexées.

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$.
8,11	55	2 2 2	2,319	5	12 2 0
7,03	25	4 0 0	2,260	5	12 2 2
4,96	95	4 4 0	2,225	25	12 4 0
4,68	11	6 0 0	2,145	5	12 4 4
4,06	100	4 4 4	2,100	5	12 6 0
3,76	5	6 4 2	2,074	5	12 6 2
3,51	20	8 0 0	1,971	20	14 2 2
3,24	20	6 6 2	1,939	5	14 4 0
3,14	90	8 4 0	1,916	10	14 4 2
3,08	10	8 4 2	1,882	20	12 8 4
3,00	10	6 6 4	1,868	20	14 4 4
2,87	35	8 4 4	1,833	5	14 6 2
2,71	65	10 2 2	1,776	10	16 0 0
2,46	40	10 4 4	1,708	10	16 4 2
2,34	15	12 0 0	1,658	10	16 4 4

Le fluorure-vanadate et le fluorure-phosphate donnent une série continue de solutions solides, cristallisant à partir de leurs solutions aqueuses mixtes : mesures à 10, 40 et 55°C.

Le paramètre a présente un écart négatif par rapport à la loi de Vegard, maximum au voisinage de 60 moles % en fluorure-vanadate : 0,5 Å environ.

La représentation de Roozeboom ([2]) montre que les cristaux mixtes sont toujours moins riches en fluorure-vanadate que la solution, dans le domaine exploré (*fig.* 1).

Si R_c est le rapport molaire des deux sels dans les cristaux mixtes $x/(1-x)$, et si R_s est le rapport molaire des deux sels dans la solution $y/(1-y)$, la thermodynamique conduit à la relation linéaire

$$\log R_s = \log K + m \log R_c \quad \text{[Hill, Durham et Ricci (3)].}$$

K est la constante d'équilibre de « distribution »; m est une constante caractéristique du système de sels mis en jeu. Si $m = 1$, la courbe est toute

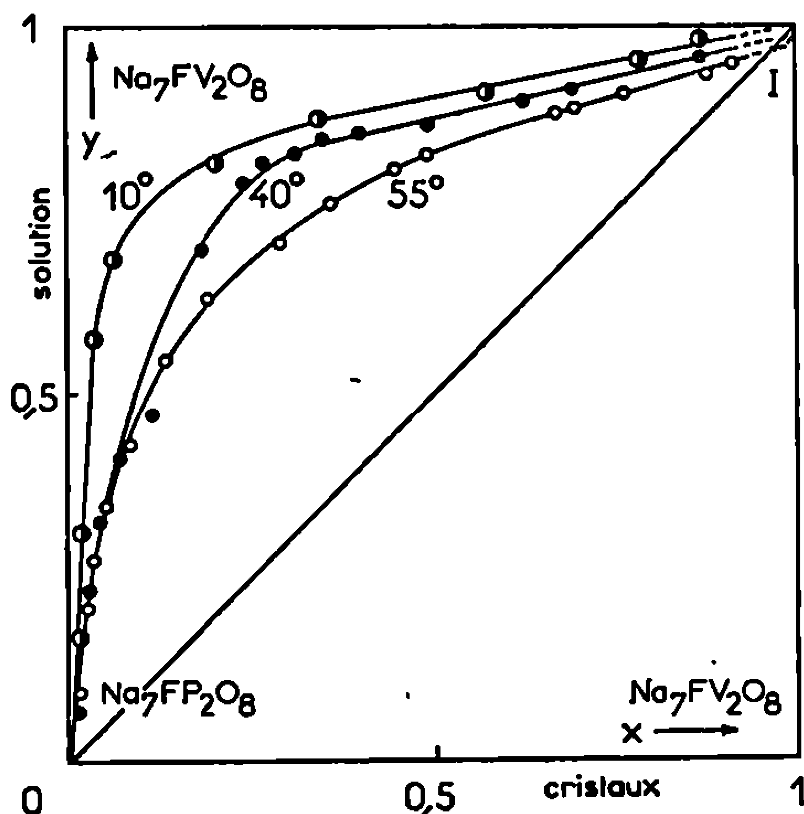


Fig. 1.

entière du même côté de la diagonale. Les droites, pour les températures considérées, donnent les valeurs suivantes (*fig.* 2) :

t (°C).	log K.	m.
10	0,62	0,66
40	0,9	0,9
55	1,3	∼1

A 55°C, la courbe de distribution coupe donc en réalité la diagonale. Le point d'intersection I : ($y = x = 0{,}985$) est inaccessible à l'expérimentation directe parce que les deux phases correspondantes sont très pauvres en fluorure-phosphate. log K est fonction linéaire décroissante de la température,

$$\log K = \frac{1\,500}{T} - 3{,}92.$$

2. Le fluorure-vanadate perd la totalité de son eau en deux temps, avec le monohydrate comme intermédiaire (échauffement de 50°C/h sous courant d'azote), obtenu à 100°C. Ce dernier a le même spectre de rayons X que le

composé initial. Le départ de la dernière molécule d'eau donne un mélange de fluorure NaF, et d'orthovanadate hémihydraté qui donne finalement l'orthovanadate anhydre.

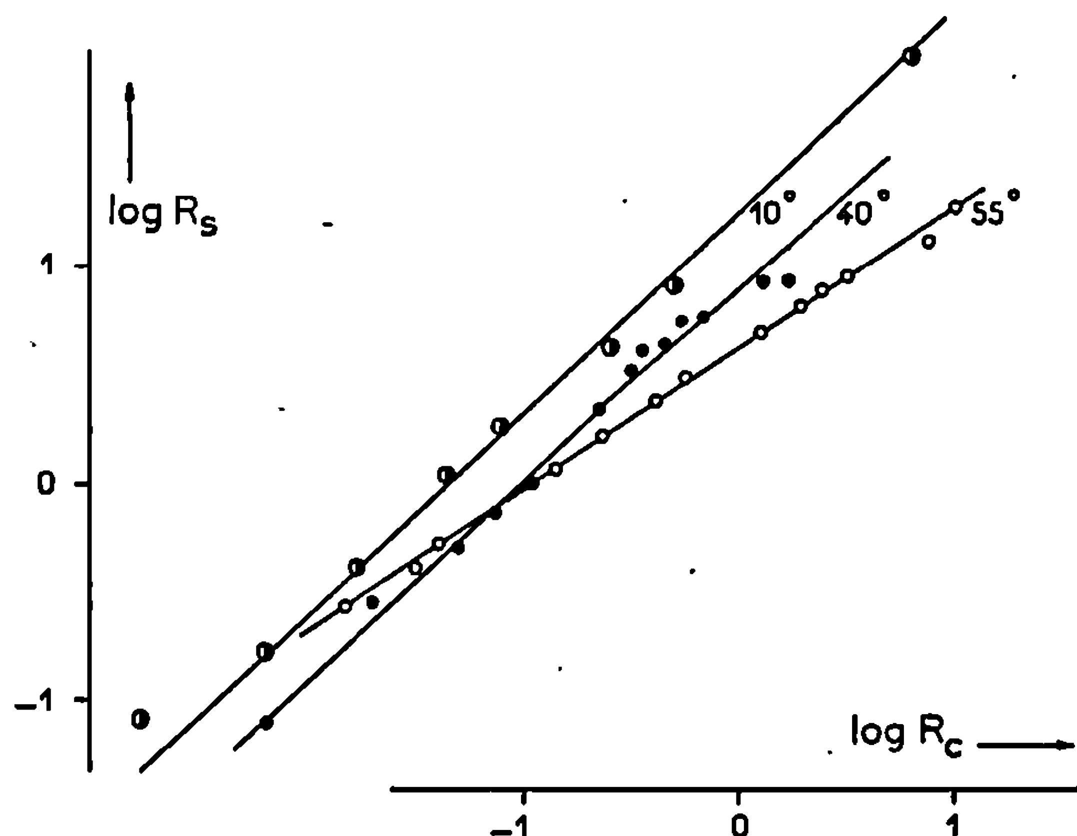


Fig. 2.

3. Des cryométries, dans le cryohydrate du nitrate de potassium et dans celui du sulfate disodique, ne distinguent pas fluorure-vanadate et fluorure-phosphate des sels simples qui les ont fournis. Ils se comportent comme de parfaits sels doubles.

(*) Séance du 6 mai 1968.

(1) GUIOT, *Thèse*, 1966, Paris; *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 85.
(2) ROOZEBOOM, *Z. physik. Chem.*, 8, 1891, p. 521.
(3) HILL, DURHAM et RICCI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2723.

(*Sorbonne, Chaire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'élaboration de monocristaux d'alumine par la méthode de zone flottante.* Note (*) de MM. **Alexandre Revcolevschi** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode de zone flottante utilisant un four à image comme moyen de chauffage a été mise au point et appliquée à l'élaboration de monocristaux d'alumine de grandes dimensions. Durant la croissance du cristal il intervient également un effet de déplacement des impuretés.

La possibilité d'élaboration de monocristaux par la méthode de zone flottante avait été envisagée pour les ferrites ([1]). Nous avons appliqué cette méthode à la préparation de monocristaux de matériaux super-réfractaires en utilisant un four à image comme moyen de chauffage. Dans nos premières expériences [([2]), ([3])], la source lumineuse était un arc à électrodes de graphite. Les variations de position du cratère et l'hétérogénéité des électrodes ne permettaient pas d'assurer le maintien sur le matériau à traiter d'une température constante à $\pm$ 10°C. D'autre part, la durée de vie limitée des électrodes rendait impossible la réalisation d'expériences de durée supérieure à 1 h.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire les expériences qui nous ont permis l'élaboration de monocristaux d'alumine de grande dimension. Des cristaux de grenats ont déjà été préparés par une méthode analogue ([4]).

La source lumineuse est constituée par une lampe à arc court dans le xénon d'une puissance de 6,5 kw. Le four à image est de type bi-elliptique; les miroirs ont 390 mm de diamètre et les distances focales sont de 143 et 850 mm. La température atteinte par ce four est de 2 800°C.

Le dispositif mécanique est constitué par un translateur permettant un déplacement vertical d'une zone fondue à des vitesses pouvant varier de 0,2 à 5 cm.h^{-1}.

Nos expériences ont été effectuées sur des barreaux d'alumine frittés de puretés différentes : d'une part, une alumine très pure (99,995 % Al_2O_3); d'autre part, une alumine industrielle (99,6 % Al_2O_3), les principales impuretés étant, dans ce cas : SiO_2 0,03 %, Fe_2O_3 0,04 %, Na_2O 0,25 %, traces de CaO et TiO_2.

La croissance est amorcée en plaçant dans la zone chaude du four les extrémités des deux barreaux disposés suivant un même axe vertical. Après fusion des deux extrémités, on rapproche les deux barreaux de manière à constituer une zone fondue. Puis on déplace le barreau unique ainsi obtenu par rapport à la zone chaude du four, maintenue fixe dans l'espace (*fig.* 1).

Les barreaux sont animés d'un mouvement de rotation de vitesse 60 t.mn^{-1}. La vitesse de translation de l'ensemble est de l'ordre de 1 cm.h^{-1}. Les variations de la température du bain liquide sont de $\pm$ 8°C. La croissance s'effectue en l'absence de germe. Le solide obtenu est d'abord polycristallin sur une longueur de quelques millimètres, puis

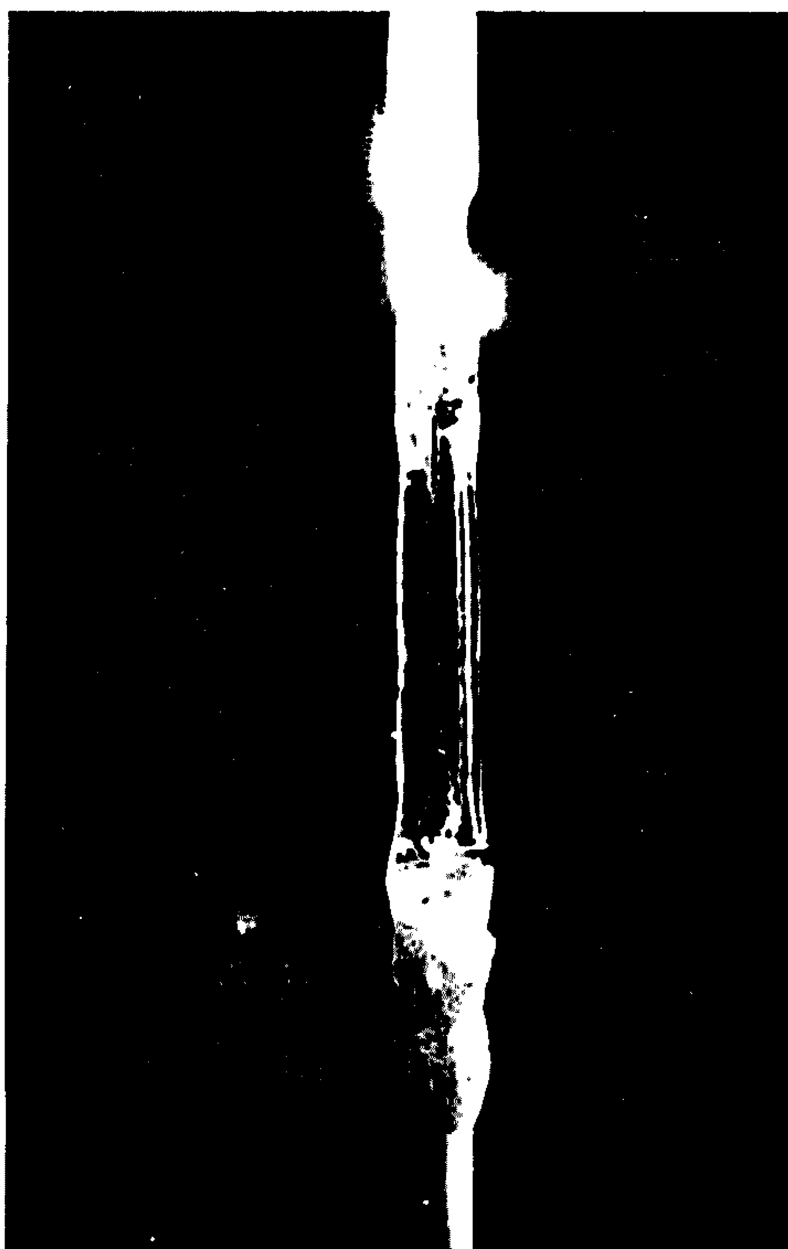


Fig. 1.

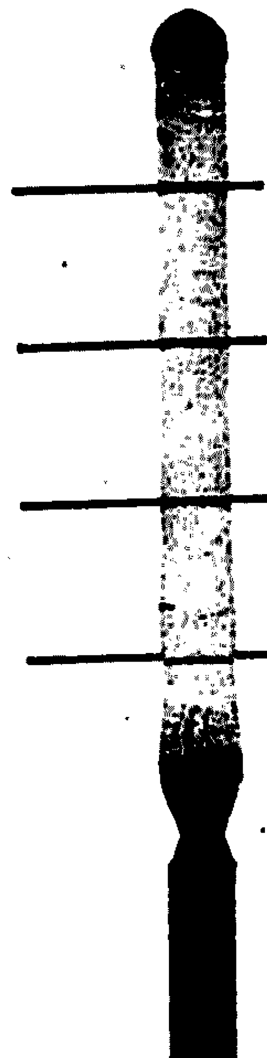


Fig. 2.

Fig. 1. — Zone flottante : un monocristal d'alumine en cours de croissance.

Fig. 2. — Monocristal d'alumine.
(Distance entre deux traits : 10 mm.)

à mesure que l'opération progresse un cristal unique se développe en raison, vraisemblablement, des différences de vitesse de croissance suivant les orientations.

Nous avons obtenu des monocristaux d'alumine de 5 mm de diamètre et 50 mm de longueur. Ces cristaux sont parfaitement transparents (*fig.* 2). Les monocristaux d'alumine pure sont incolores. Les monocristaux obtenus à partir de l'alumine industrielle sont de couleur jaune orangé. Dans

ce dernier cas, à l'extrémité des barreaux, on observe une coloration brun noir due à une concentration d'impuretés provenant de leur déplacement le long du barreau au cours de la croissance monocristalline.

(*) Séance du 20 mai 1968.

(1) C. Kooy et H. J. M. Couwenberg, *Philips Technical Review*, 23, n° 6, 1962, p. 161.
(2) R. Collongues, M. Perez y Jorba, A. Revcolevschi et D. Michel, *Recherches préliminaires sur l'élaboration de monocristaux d'oxydes réfractaires à partir de l'état liquide*, Société des Hautes températures et des Réfractaires, séance du 4 mai 1965.
(3) A. Revcolevschi et R. Collongues, Brevet français n° 1.434.293, 1965.
(4) H. M. O'Bryan Jr et P. B. O'Connor, *Bull. Amer. Cer. Soc.*, juin 1966, p. 578.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide.*
Centre d'Études de Chimie Métallurgique,
15, *rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition de l'oxyde de carbone* $2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ *en présence de fer.* Note (*) de MM. **Jean-Fabien Meroc** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition de CO en présence de fer peut s'effectuer, en fonction de la température, suivant différents processus pouvant comporter plusieurs étapes et mettant en jeu diverses phases solides : carbone, oxydes et carbures de fer. Influence de certains facteurs : masse du catalyseur, humidité des gaz.

Nous avons poursuivi l'étude de la décomposition de l'oxyde de carbone [(1), (2), (3)] effectuée dans un appareil à circulation au cours de chauffages isothermes, à pression constante ($p = 800$ mm de mercure), en présence de fer pyrophorique ($M = 100$ mg) résultant de la réduction de Fe_2O_3 par H_2 à 300°C. La réaction est suivie par enregistrement du volume de CO consommé en fonction du temps; selon la température θ de l'expérience, la décomposition peut se dérouler suivant trois processus — désignés par $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, $\mathcal{C}$ — qui sont observés, avec nos conditions expérimentales, dans les domaines suivants :

1° $\mathcal{A}$ $240 < \theta < 420$°C; 2° $\mathcal{B}$ $420 < \theta < 580$°C; 3° $\mathcal{C}$ $\theta > 580$°C.

Processus $\mathcal{A}$. — Il comporte deux étapes successives : $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{A}_2$.

$\mathcal{A}_1$ correspond à une réaction rapide (3 à 5 mn à $\theta > 300$°C), très exothermique (l'élévation de température $\Delta\theta$ du catalyseur varie de 20 à 80°C) qui s'achève lorsque la masse du catalyseur mise en jeu a subi une augmentation de poids Δp de 13 à 15 % ($\Delta p = 7{,}1$ % pour $Fe \rightarrow Fe_3C$).

$\mathcal{A}_2$ débute par une période d'induction d'environ 20 mn suivie d'une décomposition lente de CO à raison de 0,06 à 0,08 mole par mole de fer et par seconde, soit $v = 0{,}08$ mole/mole.s vers 400°C (*fig.* 1). Cette décomposition est faiblement exothermique et se prolonge plusieurs jours; les produits obtenus peuvent contenir moins de 1 % (en poids) de fer, dispersé dans la masse de carbone.

Processus $\mathcal{B}$. — Il comporte trois étapes : $\mathcal{B}_1$, $\mathcal{B}_2$, $\mathcal{B}_3$.

$\mathcal{B}_1$ est analogue à $\mathcal{A}_1$.

$\mathcal{B}_2$ correspond à une décomposition de CO très exothermique ($20 < \Delta\theta < 60$°C); la vitesse est 10 fois plus grande que durant $\mathcal{A}_2$, ainsi que l'avait constaté Bashkirov (4); la durée est de 20 à 30 mn, le carbone constituant environ 50 % du résidu.

$\mathcal{B}_3$ se déroule à des vitesses comparables à celles mesurées durant $\mathcal{A}_2$ (*fig.* 2).

Processus $\mathcal{C}$. — A haute température, il n'y a pas d'étapes nettement séparées; une carburation partielle et rapide est d'abord observée, puis elle ralentit cependant que débute le dépôt de carbone; la vitesse demeure très faible pendant plusieurs heures, puis augmente à nouveau. L'effet thermique est peu marqué.

Pour préciser les processus précédents, l'évolution des phases solides a été suivie par examen des diagrammes X de prélèvements effectués en fonction du temps pour différentes températures. Il en résulte que :

1° le fer n'est décelé que si $\theta > 580^\circ C$; sa carburation à basse température est donc immédiate;

2° le carbure de Hägg Fe_5C_2 apparaît dès le début de $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{B}_1$; il est instable et sa présence dans le mélange dépend de l'importance des effets thermiques $\Delta\theta$; quant à la cémentite Fe_3C, elle prédomine si $\theta > 400^\circ C$;

3° la magnétite Fe_3O_4, formée au cours des étapes $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{B}_1$, disparaît pendant la période d'induction de $\mathcal{A}_2$; au contraire, durant $\mathcal{B}_2$, sa teneur

Étapes	Fe	Fe_5C_2	Fe_3C	Fe_3O_4	
$\mathcal{A}_1$ ou $\mathcal{B}_1$	$5\,Fe + 4\,CO$ →	$Fe_5C_2 + 4\,CO_2$			$\mathcal{B}_2$
		$3\,Fe_5C_2 + 10\,CO_2$ →	→	$5\,Fe_3O_4 + 16\,C$	
	$3\,Fe + 2\,CO$ →	→	$Fe_3C + CO_2$		
		$3\,Fe_5C_2$ →	$5\,Fe_3C + C$		
			$Fe_3C + 2\,CO_2$ →	$Fe_3O_4 + 3\,C$	
$\mathcal{B}_3$	$3\,Fe + C$ ←	←	Fe_3C		$\mathcal{A}_2$
	$5\,Fe + 2\,C$ ←	Fe_5C_2			
	$3\,Fe + 4\,CO_2$ ←	←	←	$Fe_3O_4 + 4\,CO$	
		$3\,Fe_5C_2 + 26\,CO_2$ ←	←	$5\,Fe_3O_4 + 32\,CO$	
			$Fe_3C + 5\,CO_2$ ←	$Fe_3O_4 + 6\,CO$	

augmente, passe par un maximum puis décroît; elle n'est plus visible sur les diagrammes X au terme des étapes $\mathcal{A}_2$ et $\mathcal{B}_2$;

4° l'oxyde FeO n'est présent que si $\theta + \Delta\theta > 580^\circ C$;

5° le carbone, suivant l'étape au cours de laquelle il se dépose, a une cristallinité variable qui a fait l'objet d'une étude antérieure ([3]). Sa formation plus ou moins abondante dépend de la durée des étapes $\mathcal{A}_2$ et $\mathcal{B}_3$, elle-même limitée par l'envahissement du réacteur par le dépôt de carbone.

La dismutation de CO peut donc faire intervenir huit constituants principaux : CO, CO_2, C, Fe, FeO, Fe_3O_4, Fe_3C, Fe_5C_2, à partir desquels il est possible d'écrire 51 réactions, de l'une ou l'autre des formes

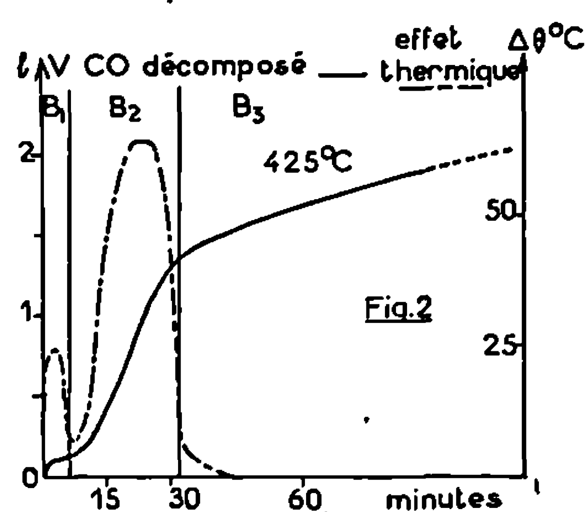


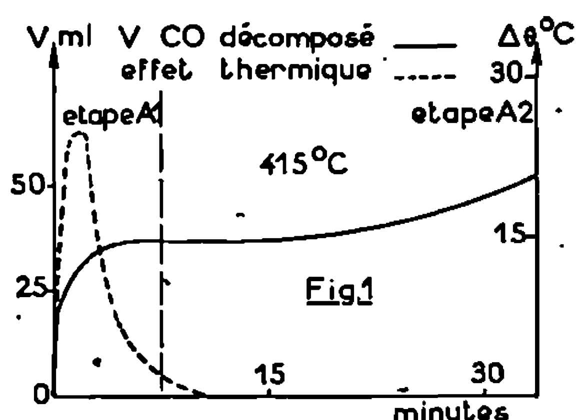
$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D, \qquad \alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C.$$

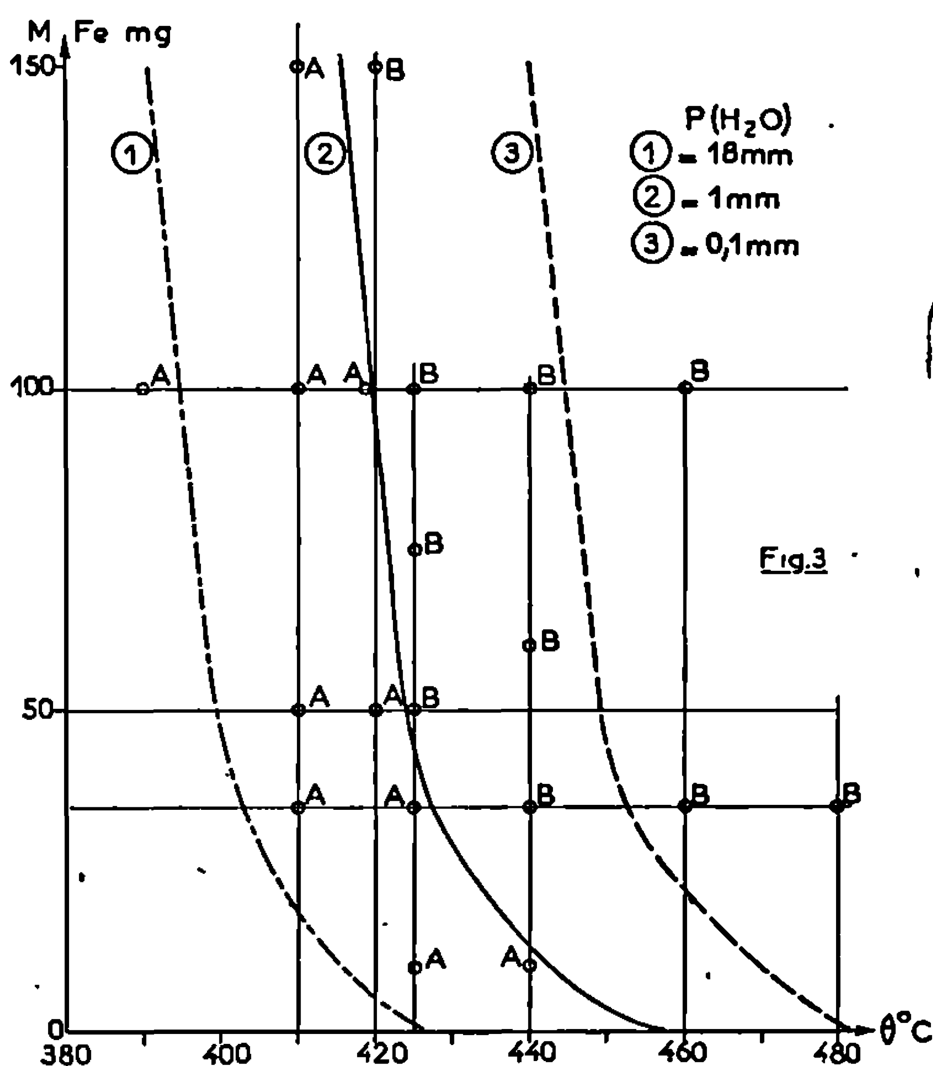
Pour les réactions susceptibles de se produire dans nos conditions expérimentales, les courbes d'équilibre ont été tracées (à l'aide de méthodes graphiques qui seront décrites dans un autre recueil) connaissant les pressions partielles p_{CO} et p_{CO_2} calculées à partir des enthalpies libres. A l'aide de ce réseau de courbes, le sens de déplacement des équilibres peut alors être fixé pour $\theta \# 420^\circ C$, $M = 100$ mg, $8 < p_{CO_2} < 40$ mm de mercure (donnée par l'analyse de la phase gazeuse); il permet d'expliquer

la formation des phases solides, l'évolution du fer entre ces différentes phases et par suite, de proposer les schémas réactionnels suivants :

Étapes $\mathcal{A}_1$ *et* $\mathcal{B}_1$. — Carburation immédiate du fer donnant lieu à la formation des carbures Fe_5C_2 et Fe_3C avec production de CO_2; décomposition à l'état de cémentite d'une partie du carbure de Hägg, suivant l'importance de $\Delta\theta$; oxydation des carbures par CO_2 avec formation de magnétite; ces deux dernières réactions se traduisent par le dépôt de carbone bien cristallisé.







Étape $\mathcal{B}_2$. — Les carbures, instables dans ces conditions, se décomposent; la magnétite est réduite; immédiatement, le fer libéré est à nouveau carburé ou oxydé.

Étapes $\mathcal{A}_2$ *et* $\mathcal{B}_3$. — Elles se déroulent à vitesse faible et sont sensiblement athermiques; elles correspondent à la formation à partir des carbures d'un carbone mal cristallisé; comme pour $\mathcal{B}_2$, le fer libéré est aussitôt carburé.

L'ensemble des réactions intervenant dans chacun des processus constitue un cycle représenté globalement par la réaction de dismutation. Le dépôt de carbone est finalement rendu possible par suite de la coexistence de différentes phases solides entre lesquelles la *totalité* du fer évolue. Les processus observés ne correspondent pas à une décomposition catalytique de CO au sens strict du terme bien qu'une catalyse par l'intermédiaire de molécules chimisorbées puisse concourir, très partiellement, à la formation du carbone.

Les limites des domaines de températures des deux processus $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ dépendent essentiellement de deux facteurs :

1° la masse M du catalyseur. Au cours d'expériences réalisées à $400 < \theta < 450°C$, on fait varier M, les autres conditions étant inchangées. A chaque température θ, après la carburation initiale, la dismutation s'effectue suivant :

— le processus $\mathcal{A}$ pour les valeurs faibles de M; la vitesse varie peu et ne dépasse pas 0,25 mole/mole.s;

— le processus $\mathcal{B}$ si $M > M_c$, valeur critique au-dessus de laquelle le catalyseur subit une forte élévation de température par suite d'une évacuation limitée des calories dégagées au cours de certaines des réactions énumérées précédemment. Quant à la vitesse, elle varie notablement et atteint un maximum marqué $v = 0,8$ à 1 mole/mole.s.

Sur un diagramme (M, θ) (*fig.* 3) chaque expérience est représentée par un point affecté de l'indication A ou B selon qu'elle se déroule suivant l'un ou l'autre processus. Il est alors possible de tracer une courbe (2), $M_c = f(\theta)$ séparant les deux domaines $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ et par suite de prévoir, pour des conditions expérimentales données, le processus qui régira la dismutation.

2° L'humidité des gaz. L'oxyde de carbone provenait initialement de la décomposition de HCOOH par H_2SO_4 et contenait 1 à 2 % H_2; de plus, les gaz en passant dans un piège à ascarite qui absorbe CO_2, se chargent d'une certaine humidité; pour les expériences suivantes on a utilisé CO 99,99 (Air liquide). L'influence de la vapeur d'eau a été précisée en réalisant dans l'appareil des tensions p_{H_2O} comprises entre 10^{-4} mm de mercure (CO pur, séché sur P_2O_5) et 15 mm de mercure (barboteur placé sur le circuit des gaz et contenant de l'eau à la température ambiante). Les phénomènes décrits précédemment ne sont pas modifiés tant que $p_{H_2O} \geqq 10^{-2}$ mm de mercure mais on note, lorsque p_{H_2O} croît, un déplacement de la courbe $M_c = f(\theta)$ vers les basses températures et, en général, une augmentation de la vitesse de dismutation.

De toutes manières, une faible variation de l'un des paramètres expérimentaux (au voisinage des valeurs correspondant à la courbe) entraîne le changement du processus de décomposition.

(*) Séance du 20 mai 1968.

(¹) J. Hui et A. L. Boullé, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 283 et 254, 1962, p. 1806.
(²) J. Hui, J. F. Méroc et A. L. Boullé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3216.
(³) J. F. Meroc et A. L. Boullé, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5501.
(⁴) A. N. Bashkirov et coll., *Trudy Inst. Neftt. S.S.S.R.*, 12, 1958, p. 213.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris, associé au C.N.R.S., 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction isotherme et continue des composés oxygénés en thermogravimétrie.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Oehlig, Henri Le Brusq** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La réalisation de pressions partielles d'oxygène variant de façon continue entre 1 et 10^{-16} atm à 1000°C (de l'oxygène à l'hydrogène sec) dans un gaz vecteur de densité constante, et la mise au point de préparation d'échantillons poreux frittés, apportent deux perfectionnements aux études classiques de thermogravimétrie.

Dans les études thermogravimétriques isothermes, les atmosphères contenant de l'oxygène sous une pression partielle déterminée sont couramment obtenues par passages successifs de gaz ou de mélanges gazeux de densités très différentes : oxygène, air, gaz non combustibles dont la quantité d'oxygène a été dosée, mélanges oxydoréducteurs CO-CO_2 ou H_2-H_2O, vide plus ou moins poussé.

Ces techniques discontinues entraînent des complications notables :

— Condensations possibles dans le cas des mélanges H_2-H_2O.

— Calculs correctifs dus à l'équilibre $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$.

— Corrections de poussée lors du passage d'un gaz à un autre.

La réalisation de pressions partielles d'oxygène variables de l'oxygène à l'hydrogène sec dans un gaz vecteur de densité à peu près constante (-N_2-gaz rares) élimine ces inconvénients.

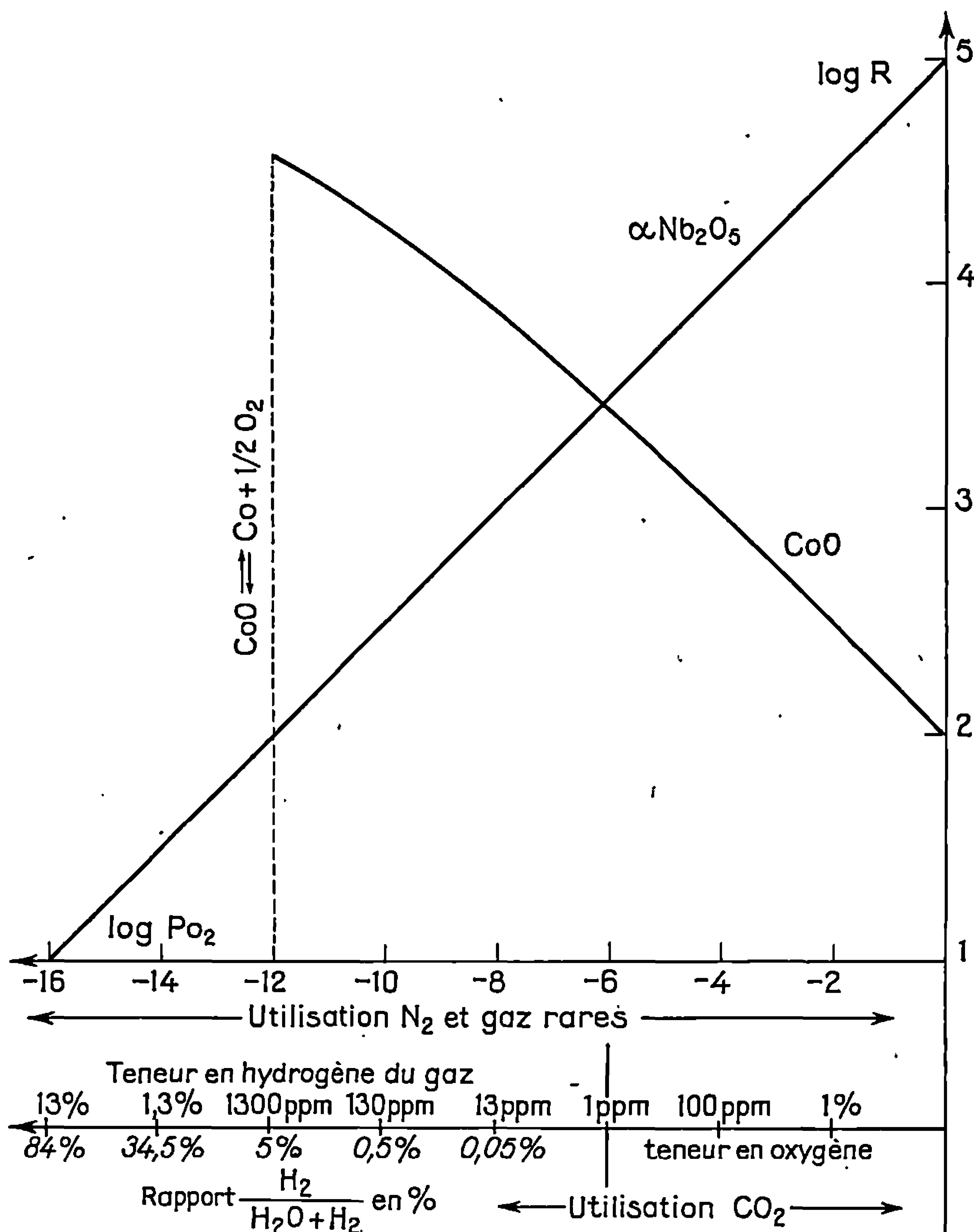
L'adjonction d'un fil de $Nb_2O_5\alpha$ au générateur mis au point au laboratoire (oxystat) permet de réaliser la régulation de pressions d'oxygène dans un domaine plus large que celui obtenu avec l'oxyde CoO.

Dans l'échelle des pressions partielles d'oxygène, l'oxyde Nb_2O_5 est plus difficilement réductible que l'oxyde CoO, si bien que le champ d'utilisation de l'appareil limité à 10^{-12} atm avec CoO, s'étend avec Nb_2O_5 jusqu'à 10^{-16} atm.

La résistance d'un fil de Nb_2O_5 varie à 1000°C selon la loi $\log R/R_0 = K \log P_{O_2}$, R_0 étant la résistance du fil de Nb_2O_5 pour $P_{O_2} = 1$ atm. Le coefficient K dépend de la pureté de l'oxyde. Il est égal à 0,25 pour l'oxyde ultra-pur à 99,99 %, inférieur à cette valeur pour de l'oxyde de moindre pureté (K = 0,24 pour de l'oxyde à 99,5 %) (*fig.*).

Dans le montage utilisé, deux fils d'oxyde, l'un de CoO et l'autre de Nb_2O_5 sont placés côte à côte. La comparaison des résistances des deux oxydes dans le domaine de stabilité de l'oxyde cobalteux (de 1 à 10^{-12} atm d'oxygène) permet la détermination précise du coefficient K qui sera utilisé jusqu'à 10^{-16} atm.

Cette augmentation de la zone d'utilisation du générateur est très intéressante car elle permet d'accéder, sans risque de condensation de vapeur d'eau, aux pressions partielles d'oxygène habituellement réalisées par les mélanges H_2-H_2O de compositions variables. En effet, une pression



Variations de la résistance des oxydes CoO et Nb_2O_5 à 1000°C en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les pressions partielles d'oxygène sont exprimées de trois manières différentes :

— par le $\log_{10} P_{O_2}$ (P_{O_2} exprimée en atmosphères);

— par la teneur en O_2 ou en H_2, le gaz vecteur étant saturé en eau à 20°C;

— par le pourcentage du rapport $H_2/(H_2 + H_2O)$.

d'oxygène de 10^{-16} atm à 1000°C correspond à un mélange à 84 % en hydrogène et 16 % en eau.

Aucune condensation n'est à craindre dans la thermobalance puisque, dans l'oxystat le gaz vecteur non combustible (N_2 ou argon) possède une

pression partielle d'eau constante et faible, déterminée par la saturation en eau de la cuve d'électrolyse maintenue à température ambiante [(1), (2)].

Il est également possible de réaliser une atmosphère possédant une pression d'oxygène inférieure à 10^{-16} atm (hydrogène sec) en piégeant l'eau contenue dans le gaz vecteur avant l'introduction dans la thermobalance.

Dans le cas particulier d'un composé oxygéné présentant une transformation dans le domaine des pressions d'oxygène s'étendant de 10^{-5} à 10^{-8} atm à 1000°C, l'atmosphère gazeuse correspond à de l'azote humide renfermant moins de 10 p.p.m. d'oxygène (de 10^{-5} à 10^{-8} atm) ou d'hydrogène (de 10^{-6} à 10^{-8} atm). La vitesse de réduction sera alors lente, et la régulation en pression d'oxygène relativement peu précise. En effet, la pression d'oxygène en dessous de 10^{-6} atm résulte de l'équilibre $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2$ avec une pression d'eau constante correspondant à la saturation, à la température ambiante. Il est alors préférable de remplacer l'azote ou l'argon par du gaz carbonique, jusqu'à l'obtention d'une pression partielle d'oxygène de 10^{-8} atm. A ce moment la pression partielle d'oxygène dans le domaine 10^{-5}-10^{-8} atm à 1000°C résulte de l'équilibre $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ avec une pression de CO_2 voisine de la pression unité. La quantité d'hydrogène nécessaire est beaucoup plus importante : la vitesse de réduction et la précision de la régulation sont nettement accrues.

Pour toute température différente de 1000°C la pression partielle d'oxygène se déduit aisément de celle mesurée à 1000°C selon le calcul développé dans une publication antérieure (2).

La stabilité des pressions partielles d'oxygène étant assurée, la validité des mesures ne dépend plus que des caractéristiques de l'échantillon. Celui-ci tout en ayant une masse suffisamment importante doit être constamment en équilibre thermodynamique réel. Ces deux conditions sont réalisées en utilisant des barreaux d'oxyde frittés et poreux. Ces barreaux sont obtenus en agglomérant à froid un mélange d'oxyde et d'araldite. Celle-ci est ensuite éliminée par oxydation entre 500 et 1000°C. La masse d'oxyde ainsi obtenue présente une texture spongieuse très favorable à la mise en équilibre rapide et totale avec l'atmosphère gazeuse imposée. Cette technique ne présente pas les inconvénients dus à l'emploi des nacelles, ou constatés par suite de la faible réactivité des échantillons compacts obtenus, soit par oxydation du métal, soit par compression d'une poudre et frittage.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Œhlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.

(2) H. Le Brusq, J. J. Œhlig, J. P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Collège Scientifique Universitaire,
33, *rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la synthèse thermique et la structure cristalline du tungstate de thallium.* Note (*) de MM. **Dan Macarovici**, **Max Gaultier** et **Pierre Courtine**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure cristalline du tungstate de thallium synthétisé par voie sèche et recristallisé, a été déterminée à l'aide de méthodes radiocristallographiques du cristal tournant, de Weissenberg à équi-inclinaison et de poudre.

Tl_2WO_4 cristallise dans le système hexagonal avec $a = 6{,}289 \pm 0{,}004$ Å, $c = 8{,}106 \pm 0{,}004$ Å, $c/a = 1{,}288_9$; le volume de la maille est $V = 277{,}64_3$ Å; le nombre de molécules par maille est Z = 2 et la densité : $d = 7{,}854$ g/cm^3. Ont été proposés trois groupes de symétrie les plus probables [$P\bar{3}1m\,D_{3d}^1$; $P\bar{3}m1\,D_{3d}^3$; $P6C_6^1$]. L'analyse thermique différentielle a mis en évidence une transformation polymorphique $\beta \rightleftharpoons \alpha$ à 560 ± 5°C et la température de fusion à 612 ± 5°C.

La synthèse et la structure cristalline du tungstate de thallium ont été très peu étudiées.

H. E. Swanson et coll. ([1]) ont effectué la synthèse de Tl_2WO_4 par par précipitation de solutions aqueuses de Tl_2SO_4 et Na_2WO_4.

Nous avons employé la synthèse par voie sèche sous courant d'azote. On a laissé à 1000°C un mélange stœchiométrique de Tl_2O_3 et WO_3 pendant 10 mn, puis l'on a refroidi jusqu'à 900°C pendant 24 h et enfin refroidi de 900 à 20°C à la vitesse de 5°C/h. Le produit ainsi obtenu a été recristallisé dans une solution d'hydroxyde de potassium 0,0001 N (pH 10) à 60°C. On obtient des cristaux de Tl_2WO_4 qui se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales transparentes.

Les premières données sur la structure du Tl_2WO_4 ont été publiées par les mêmes auteurs que précédemment ([1]). Ils ont fait le spectre de poudre du Tl_2WO_4 et déterminé les distances réticulaires **d**, les indices des raies et calculé les paramètres ($a = 6{,}288$ Å, $c = 8{,}103$ Å), le nombre des molécules par maille (Z = 2) et la densité ($d = 0{,}7857$ g/cm^3).

Nous avons commencé par faire le spectre de poudre avec un diffractomètre à compteur (« C. G. R. ») opérant par réflexion. Les conditions expérimentales ont été les suivantes : température ordinaire (25°C); tube : cuivre, monochromateur; détecteur : C. S.; tension : 45 kV; intensité : 13 mA; sensibilité : 10^2 c/s; inertie : 25 S; diff. : 0,8 μS; att. : 20 dB; vitesse : 1°θ/10 mm.

La position des raies de diffraction a été repérée à 1 ou 2/100 de degré près. A partir de celle-ci nous avons calculé les valeurs de distances réticulaires **d** (tableau I).

Le cliché du cristal tournant a été fait avec une chambre Weissenberg standard par rotation autour de $\vec{a}$, température ordinaire (25°C); λ : Cu K_α; tension : 50 kV; intensité : 11,5 mA; cliché « Kodak-Kodirex »; temps d'exposition : 5 h.

Nous avons ensuite pris les clichés de Weissenberg en équi-inclinaison des strates 0, 1, 2 et 3 sur une chambre à dimensions standards. La strate zéro a été également faite sur une chambre en retour (d = 114,592 mm).

TABLEAU I.

θ.	*hkl.*	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
10,935	00.2	4,060	4,053	4
13,68	01.2	3,256	3,251	100
14,15	11.0	3,150	3,144	61
16,546	00.3	2,704	2,702	3
17,335	02.1	2,581	2,585	1
18,55	01.3	2,421	2,420	5
19,91	02.2	2,261	2,260	45
22,34	00.4	2,0264	2,0265	9
23,922	01.4	1,8995	1,8993	51
24,82	12.2	1,8349	1,8354	35
25,095	03.0	1,8161	1,8155	21
26,895	11.4	1,7027	1,7034	3
28,28	02.4	1,6257	1,6258	20
29,33	22.0	1,5724	1,5723	9
29,72	01.5	1,5536	1,5538	2
32,24	12.4	1,4438	1,4442	24
32,985	13.2	1,4148	1,4155	14
34,765	00.6	1,3508	1,3510	24
36,00	01.6	1,3104	1,3113	6
36,70	04.2	1,2888	1,2907	4
38,36	11.6	1,2411	1,2413	20
38,65	23.1	1,2332	1,2349	1
39,52	02.6	1,2104	1,2102	9
40,20	23.2	1,1933	1,1941	8
40,40	14.0	1,1884	1,1885	9
42,98	12.6	1,1298	1,1295	4
45,305	03.6	1,0835	1,0837	8
45,45	05.1	1,0808	1,0796	2
46,46	23.4	1,0625	1,0635	5
47,08	05,2	1,0518	1,0519	2
48,75	22,6	1,0245	1,0247	4
49,52	00.8	1,0126	1,0132	2
50,66	01.8	0,9959	0,9961	8

A l'aide des mesures et des calculs faits par affinement par la méthode des moindres carrés on a obtenu les résultats suivants :

$$a = 6,289 \pm 0,004 \text{ Å},$$
$$c = 8,106 \pm 0,004 \text{ Å},$$
$$\frac{c}{a} = 1,288_9.$$

Soit : volume de la maille élémentaire :

$$V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2} = 277,64_3 \text{ Å}^3;$$

nombre de molécules par maille élémentaire :

$$Z = \frac{V\, dN}{M} = 1,99 \# 2$$

avec $d_{25} = 7,841$ g/cm; $N = 6,023 . 10^{23}$; $M = 656,70$ g.

A partir de $Z = 2$ la densité calculée est

$$d = \frac{ZM}{VN} = 7,854 \text{ g/cm}^3.$$

Nous avons rassemblé dans le tableau I les données correspondant au spectre de poudre ainsi que les valeurs des distances réticulaires calculées à partir des valeurs des paramètres.

Nous avons fait l'étude des extinctions systématiques sur l'ensemble des clichés Weissenberg. Nous avons trouvé qu'aucune condition ne limite les réflexions possibles, ce qui conduit à envisager 15 groupes spatiaux mais, en tenant compte de la morphologie des cristaux obtenus, du nombre de groupement formulaires et de la symétrie de l'anion $WO_4^{=}$ nous avons conservé trois de ces groupes spatiaux :

$$P\bar{3}1m D_{3d}^1, \quad P\bar{3}m1 D_{3d}^3, \quad P6 C_6^1.$$

Seule une étude complète de la structure permettra de choisir entre ces trois possibilités.

L'analyse thermique différentielle de Tl_2WO_4 nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une transformation polymorphique $\beta \rightleftharpoons \alpha$ à 560 ± 5°C et la température de fusion à 612 ± 5°C.

Conclusions. — 1° Nous avons réussi la synthèse par voie sèche du Tl_2WO_4 en partant de Tl_2O_3 et WO_3.

2° Nous avons établi la structure cristalline hexagonale de Tl_2WO_4, déterminé les paramètres et proposé les groupes d'espace les plus probables.

3° L'analyse thermique différentielle a mis en évidence une transformation polymorphique $\beta \rightleftharpoons \alpha$ à 560 ± 5°C et la température de fusion de Tl_2WO_4 à 612 ± 5°C.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) H. E. Swanson, M. C. Morris, R. P. Stinchfield et Eloise H. Evans, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards, Monograph 25, Sect. 1, 1962, p. 48.

(*Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris,*
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du difluorodichlorure de carbone sur le silicium, le fer et un ferrosilicium.* Note (*) de Mme **Danièle Barthès**, MM. **Marcel Chaigneau** et **Pierre Malangeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les réactions à 400 et 500° ont permis d'identifier des composés chlorés, fluorés et chlorofluorés du méthane, éthane, propane, de l'éthylène, du silane, disiloxane, ainsi que des composés chlorofluorés du silaalcène ou du silacyclopropane.

L'étude, en cours, des propriétés chimiques du difluorodichlorure de carbone nous a permis de déceler de nouvelles réactions entre ce gaz et de nombreux composés minéraux à l'état solide. Les résultats obtenus à partir du fer, du silicium et d'un alliage ferrosilicium font l'objet de cette Note. Le fer (fil) et le silicium (cristallisé) ont une pureté correspondant à 99,9; le ferrosilicium est un alliage à 50-50 %.

Les réactions sont obtenues par chauffage du difluorodichlorocarbone en présence d'un grand excès de métal contenu dans un tube scellé en verre borosilicaté. Afin de déterminer le seuil des réactions, nous avons choisi arbitrairement les températures de 300, 400 et 500°C, cette dernière étant encore inférieure d'environ 30° à celle de la décomposition du composé gazeux lui-même. La durée de chauffage est de 2 h dans tous les cas en vue d'assurer l'équilibre de la réaction ainsi que nous l'ont prouvé les résultats d'expériences préliminaires effectuées pendant 30 mn et 1 h.

Après refroidissement, les tubes sont sectionnés dans la cuve à mercure pour séparer la phase gazeuse du résidu solide. Dans celui-ci, on recherche la présence d'ions Cl^- et F^- ainsi que celle du carbone. On observe alors que les réactions donnent naissance à $FeCl_2$ et du carbone libre dans le cas du fer et du ferrosilicium, alors que FeF_2 n'est présent que pour le fer à 400°. Il est vraisemblable qu'il entre lui-même en réaction à 500° en produisant des dérivés du silicium qui seront décrits plus loin. La phase gazeuse est analysée par spectrométrie de masse (« Atlas-CH 4 »), soit telle qu'elle est obtenue, soit après absorption sélective de certains groupes de composés : dérivés du silane ou du disiloxane, par exemple. Cette méthode a permis dans quelques cas de préciser les contributions respectives d'un même fragment obtenu à partir de deux molécules différentes. De plus, les ions ont été identifiés en tenant compte non seulement de leur masse, mais aussi de leur nombre d'atomes de chlore selon les schémas indiqués par J. H. Beynon [1].

A 300°, seul le ferrosilicium a donné une réaction à peine visible par la formation d'acide chlorhydrique et de tétrachlorure de carbone à l'état de traces, phénomène légèrement accentué à 400° avec apparition très nette d'hydrogène. Celui-ci, qui est un constituant normal des ferrosilicium [2], est libéré sous l'action de la chaleur et justifie la formation de HCl et de CH_4 à 500°.

	Température de la réaction.					
	400°.			500°.		
	Si.	Fe-Si.	Fe.	Si.	Fe-Si.	Fe.
CF_2Cl_2	+	+	+			
H_2		+			+	
HCl	+	+		+	+	+
CO_2				+	+	
$COCl_2$	+			+	+	+
CH_4					+	+
CF_4 / CF_3Cl	+					
$Cl_2C{=}CCl_2$	+			+		+
CCl_4	+			+		
C_3F_7Cl ou $C_3F_6Cl_2$			**+**			
C_2F_5Cl ou $C_2F_4Cl_2$			+			
$SiCl_4$	**+**			+	**+**	
$SiFCl_3$	+			**+**	**+**	**+**
SiF_2Cl_2	+			**+**	+	**+**
SiF_3Cl	+			**+**	+	+
SiF_4						+
$F_3Si—O—SiF_3$	+			+		+
Si_2OF_5Cl / $Si_2OF_4Cl_2$					+	
$Si_2OF_3Cl_3$ / $Si_2OF_2Cl_4$					+	
Si_2OFCl_5					+	
$C_2SiF_2Cl_4$				+		
$C_2SiF_3Cl_3$				+		
$C_2SiF_4Cl_2$				+		
C_2SiF_5Cl				+		
BF_3						+

N. B. — Les signes **+** indiquent la prépondérance par rapport aux signes +.

Les résultats obtenus à 400 et 500°C sont rassemblés dans le tableau ci-joint où il est fait mention de l'apparition des composés cités dans la première colonne en utilisant le signe + *qui n'a qu'une valeur qualitative.* Précisons que la phase gazeuse à 400°, même à partir de fer et silicium, renferme encore une proportion notable de CF_2Cl_2, de l'ordre de 90 %, ce qui met en évidence les produits qui prennent naissance à l'origine de la réaction.

La phase gazeuse résultant de la réaction avec le fer à 400° révèle seulement la formation de composés fluorés et chlorés du carbone caractérisés par les fragments C_3F_6Cl, C_3F_4Cl, C_2F_4Cl et C_2F_3Cl attribuables à C_3F_7Cl (ou $C_3F_6Cl_2$) et C_2F_5Cl (ou $C_2F_4Cl_2$). Il s'agit donc d'une fixation préfé-

rentielle du chlore par le fer que l'on peut expliquer par les deux réactions suivantes :


(1) $7CF_2Cl_2 + 7Fe \rightarrow FeF_2 + 6FeCl_2 + 2C + C_3F_7Cl + C_2F_5Cl$,


(2) $7CF_2Cl_2 + 7Fe \rightarrow 2FeF_2 + 5FeCl_2 + 2C + C_3F_6Cl_2 + C_2F_4Cl_2$.

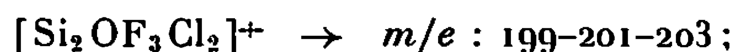
A la même température de 400°, le silicium fixe, au contraire, la totalité du fluor en donnant naissance à des composés chlorés du carbone : CCl_4 et $Cl_2C = CCl_2$, et à des dérivés halogénés du silane représentés principalement par $SiCl_4$, $SiFCl_3$, SiF_2Cl_2 et par des traces d'hexafluorodisiloxane : $F_3Si{-}O{-}SiF_3$.

A 500°, il apparaît que la réactivité du ferrosilicium est intermédiaire entre celle du fer et celle du silicium. Il convient cependant de souligner certaines observations :

1° Les dérivés silicés formés à partir du fer sont dus à une réaction secondaire entre le fluorure ferreux et la paroi du tube en verre borosilicaté, réaction que nous avons vérifiée et qui est, entre autres, caractérisée par la formation de trifluorure de bore (*m/e* 48 et 49 correspondant à $[BF_2]^+$ et *m/2e* 24,5). Cela permet d'expliquer que le fer et surtout le ferrosilicium donnent naissance à des dérivés du disiloxane répondant à la formule générale $Si_2OF_xCl_y$ pour $x + y = 6$. Ces dérivés ont été caractérisés par les fragments ionisés suivants :


$[Si_2OFCl_4]^+ \rightarrow$ *m/e* : 231-233-235 ;

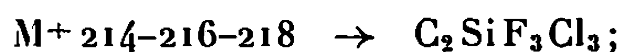

$[Si_2OF_2Cl_3]^+ \rightarrow$ *m/e* : 215-217-219 ;


$[Si_2OF_3Cl_2]^+ \rightarrow$ *m/e* : 199-201-203 ;


$[Si_2OF_4Cl]^+ \rightarrow$ *m/e* : 183-185-187.

2° La réaction avec le silicium conduit à la formation de composés chlorofluorés d'une molécule contenant à la fois du silicium et du carbone. Nous précisons les ions isotopiques de chacun d'eux :


M^+ 230-232-234 $\rightarrow C_2SiF_2Cl_4$;

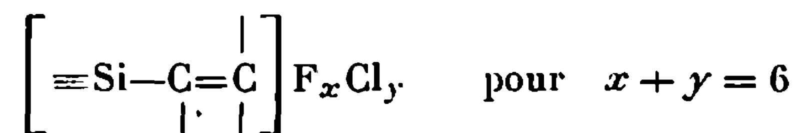

M^+ 214-216-218 $\rightarrow C_2SiF_3Cl_3$;


M^+ 198-200-202 $\rightarrow C_2SiF_4Cl_2$;

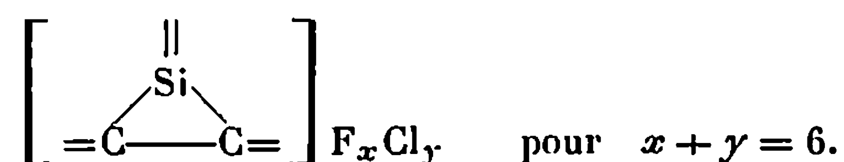

M^+ 182-184-186 $\rightarrow C_2SiF_5Cl$.

C'est le dérivé trichlorotrifluoré qui est le plus important.

En tenant compte de nos connaissances actuelles sur les molécules hydrogénées contenant à la fois deux atomes de carbone et un atome de silicium, on peut considérer ces composés comme étant des dérivés chlorofluorés du silaalcène :


$$\left[\equiv Si{-}C{=}C\right] F_xCl_y \quad \text{pour} \quad x + y = 6$$

ou du silacyclopropane (ou cyclosilicadicarbane) qui serait un homologue inférieur du silacyclobutane déjà connu :



Bien que ces nouveaux corps ne représentent pas les constituants majeurs qui se forment entre le dichlorodifluorure de carbone et le silicium à 500°, leur identification fait ressortir l'existence de réactions nouvelles qui pourraient faire l'objet d'études ultérieures.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) J. H. Beynon, *Mass Spectrometry*, Elsevier, 1960, p. 298-299.

(2) H. Deloménie, *Thèse Doct. Pharm.*, 1933.

(E. R. du C. N. R. S. et Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophène et de ses dérivés méthylés.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Guy Merle**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié la synthèse de l'oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophène et de ses dérivés méthylés respectivement en position 5 et 6, à partir du méthyl-3 thiophène.

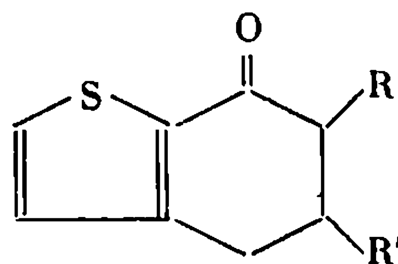
L'oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophène (I) décrit en 1946 [1], a été en réalité préparé pour la première fois par Mac Dowell et Greenwood en 1965 [2] à partir de l'acétyl-3 thiophène. Dans la présente Note nous en décrivons la synthèse à partir de l'alcool β-(thiényl-3)-éthylique [3]. Celui-ci est transformé en chlorure de β-(thiényl-3)-éthyle (IV) au moyen de la technique au chlorure de thionylc [4]. La synthèse malonique effectuée avec (IV) conduit successivement à l'ester malonique substitué (V), à l'acide γ-(thiényl-3)-butyrique (VI) et au chlorure correspondant. Celui-ci est facilement cyclisé en (I) au moyen de $SnCl_4$ dans le CS_2. La synthèse de (II) a été effectuée par la même suite de réaction à partir du chlorure (IV), et du méthyl-malonate d'éthyle sodé en milieu xylénique; nous obtenons ainsi l'ester (VII), puis l'acide α-méthyl γ-(thiényl-3)-butyrique (IX) dont le chlorure est facilement cyclisé dans les mêmes conditions que (VI) en cétone (II). La cétone (III) a été préparée par condensation du bromométhyl-3 thiophène avec le méthyl malonate d'éthyle sodé en milieu xylénique : l'ester malonique substitué (X) conduit à l'acide α-méthyl β-(thiényl-3)-propionique (X). Le chlorure de (X) est soumis à la synthèse de Arndt-Eistert au diazométhane, d'où l'ester (XI) β-méthyl γ-(thiényl-3) butyrate d'éthyle.

Le chlorure de l'acide correspondant est facilement cyclisé en la cétone (III). La réduction selon Wolff-Kishner-Minlon de (III) donne le méthyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[b] thiophène (XIV). Nous en avons effectué la synthèse par une autre voie à partir de l'alcool β-(thiényl-2) éthylique [5] : le chlorure (XII) a été condensé avec le méthyl malonate d'éthyle sodé (xylène); après saponification et décarboxylation nous accédons à l'acide α-méthyl γ-(thiényl-2)-butyrique (XIII) dont le chlorure est cyclisé par $SnCl_4$ (dans le CS_2) en la cétone attendue (XV). La réduction de cette cétone (selon Wolff-Kishner-Minlon), conduit au même composé (XIV).

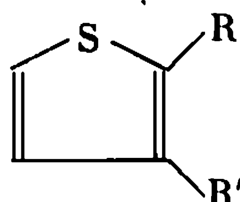
Description des corps nouveaux obtenus :

(IV) C_6H_7SCl, $É_{17}$ 96°,5, liquide incolore, d_4^{20} 1.204, n_D^{20} 1,5496.

(V) $C_{13}H_{18}O_4S$, $É_{16}$ 186°, huile incolore, d_4^{20} 1,125, n_D^{20} 1,4908; acide β-(thiényl-3 éthyl) malonique correspondant, $C_9H_{10}O_4S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 122°.



(I) R = R' = H
(II) $R = CH_3$, R' = H
(III) R = H, $R' = CH_3$



(IV) R = H, $R' = (CH_2)_2Cl$

(V) R = H, $R' = (CH_2)_2CH(COOC_2H_5)_2$

(VI) R = H, $R' = (CH_2)_3COOH$

(VII) R = H, $R' = (CH_2)_2{-}C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$

(VIII) R = H, $R' = (CH_2)_2{-}CH(CH_3){-}COOH$

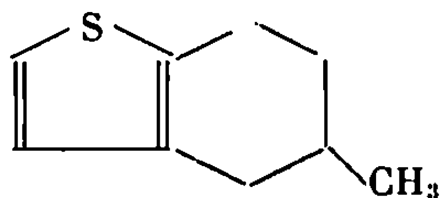
(IX) R = H, $R' = CH_2{-}C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$

(X) R = H, $R' = CH_2{-}CH(CH_3){-}COOH$

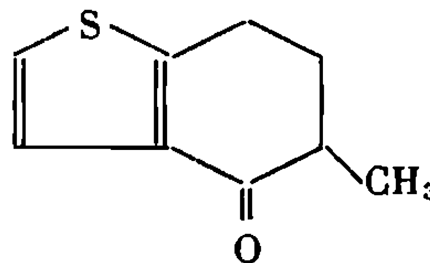
(XI) R = H, $R' = CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2COOC_2H_5$

(XII) $R = (CH_2)_2Cl$, R' = H

(XIII) $R = (CH_2)_2{-}CH(CH_3){-}COOH$, R' = H



(XIV)



(XV)

(VI) $C_8H_{10}O_2S$, $É_{18}$ 175°, huile incolore, d_4^{20} 1,176, n_D^{20} 1,5353; amide correspondant $C_8H_{11}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 76°.

(I) C_8H_8OS, $É_{18}$ 153°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 34°,5 [F 34-35° ([2])]; oxime correspondante C_8H_9OSN, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 166°,5; semicarbazone $C_9H_{10}OSN_3$, cristaux jaune pâle (benzène), F_{inst} 236°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{14}H_{12}O_4SN_4$, paillettes rouge grenat (benzène-alcool), F_{inst} 265° [F 263-263°,5 ([2])].

(VII) $C_{14}H_{20}O_4S$, $É_{18}$ 190°, huile incolore, n_D^{24} 1,4933; acide β-(thiényl-3 éthyl) α-méthylmalonique correspondant $C_{10}H_{12}O_4S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 197°.

(VIII) $C_9H_{12}O_2S$, $É_{18}$ 190°, huile jaune, n_D^{22} 1,5210; amide correspondant $C_9H_{13}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 114°,5.

(II) $C_9H_{10}OS$, $É_{17}$ 160°; paillettes incolores (éther de pétrole), F 69°,5; oxime de cette cétone $C_9H_{11}ONS$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 122°; dinitro-2.4 phénylhydrazone correspondante $C_{15}H_{14}O_4SN_4$, cristaux rouge sang (benzène-alcool), F_{inst} 204°.

(IX) $C_{13}H_{18}O_4S$, $É_{17}$ 182°, huile incolore, d_4^{20} 1,131, n_D^{20} 1,4952; acide malonique correspondant $C_9H_{10}O_4S$, paillettes incolores (éther de pétrole), F 129°,5.

(X) $C_8H_{10}O_2S$, $É_{17}$ 154°, huile incolore, d_4^{20} 1,174, n_D^{20} 1,5301; amide correspondant, $C_8H_{11}OSN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 128°,5.

(XI) $C_{11}H_{10}O_2S$, $É_{13}$ 140°, huile réfringente, d_4^{20} 1,066, n_D^{20} 1,5018; acide correspondant $C_9H_{12}O_2S$, $É_{14}$ 171°, huile incolore, d_4^{20} 1,143, n_D^{20} 1,5267 [n_D^{28} 1,5225 ([6])].

(III) $C_9H_{10}OS$, $É_{12}$ 148°, aiguilles incolores (éther de pétrole), F 48°; dérivés de (III) : oxime $C_9H_{11}OSN$, paillettes incolores (éther de pétrole), F 139°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{15}H_{14}O_4SN_4$, paillettes rouge sang (benzène), F_{inst} 268°,5.

(XIV) $C_9H_{12}S$, $É_{10}$ 116°, liquide mobile, d_4^{20} 1,046, n_D^{20} 1,5433.

(XII) C_7H_7SCl, $É_{20}$ 108°, liquide incolore, d_4^{20} 1,198, n_D^{20} 1,5471; β-(thiényl-2 éthyl) méthylmalonate d'éthyle, $C_{14}H_{20}O_4S$, $É_{30}$ 210°, huile incolore, d_4^{20} 1,098, n_D^{20} 1,4914; acide correspondant, $C_{10}H_{12}O_4S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 190°.

(XIII) $C_9H_{12}O_2S$, $É_{25}$ 192°, huile incolore, d_4^{20} 1,137, n_D^{20} 1,5246 [F 28-29° ([5])]; amide de cet acide $C_9H_{13}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 126°.

(XV) $C_9H_{10}OS$, $É_{20}$ 158°, huile incolore, d_4^{20} 1,172, n_D^{20} 1,5742 [F 35-36° ([7])]; dérivés de cette cétone : oxime $C_9H_{11}OSN$, paillettes incolores (éther de pétrole), F 103°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{15}H_{14}O_4SN_4$, paillettes grenat (alcool), F_{inst} 235°.

(*) Séance du 17 juin 1968.

([1]) Ng. Ph. Buu-Hoï et R. Royer, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 806; *Chemical Abstracts*, 41, 1947, p. 16700. Les structures données par ces auteurs sont erronées, *voir*, H. D. Hartough et S. L. Meisel, *Compounds With Condensed Thiophene Rings*, Interscience Publ., 1954, p. 436.

([2]) D. W. Mac Dowell et Th. D. Greenwood, *J. Heter. Chem.*, 2, 1965, p. 44.

([3]) P. Cagniant et G. Merle, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 112.

([4]) E. V. Brown et J. A. Blanchette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3414.

([5]) P. Cagniant, D. Cagniant et A. Deluzarche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, n° 15, 1948, p. 1083.

([6]) J. Salm et A. C. Thompson, *J. Pharm. Sciences*, 52, 1963, p. 898.

([7]) A. J. Haagen-Smit, J. G. Kirchner, A. N. Prater et C. L. Deasy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1646.

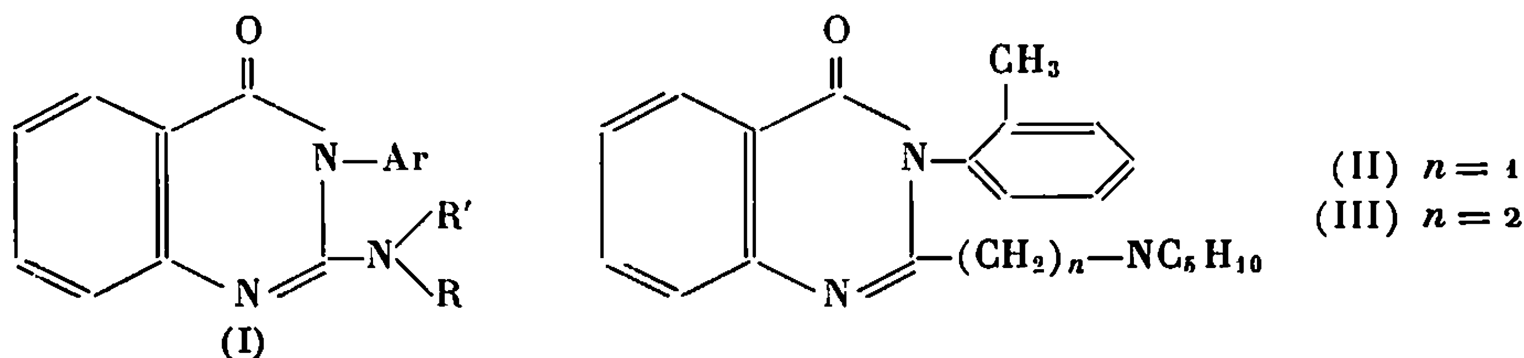
(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U. de Metz, île du Saulcy, Metz, Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dialcoylaminométhyl-2 et β-dialcoylaminoéthyl-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline.* Note (*) de M. **Marcel Pesson** et Mme **Denise Richer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude de la préparation de dialcoylaminométhyl-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines et β-dialcoylaminoéthyl-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines ainsi que de leur titrage en milieu non aqueux par l'acide perchlorique.

Au cours de travaux antérieurs [1], nous avons décrit de nouveaux dérivés des amino-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines (I), substances monobasiques facilement titrables par l'acide perchlorique en milieu acétique. Certains termes, en particulier la méthylamino-2 *o*-tolyl-3 dihydro-3.4 quinazoline, ayant montré des propriétés hypnosédatives, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de l'éloignement de la fonction aminée du noyau hétérocyclique sur les propriétés pharmacodynamiques de ce type de produits.

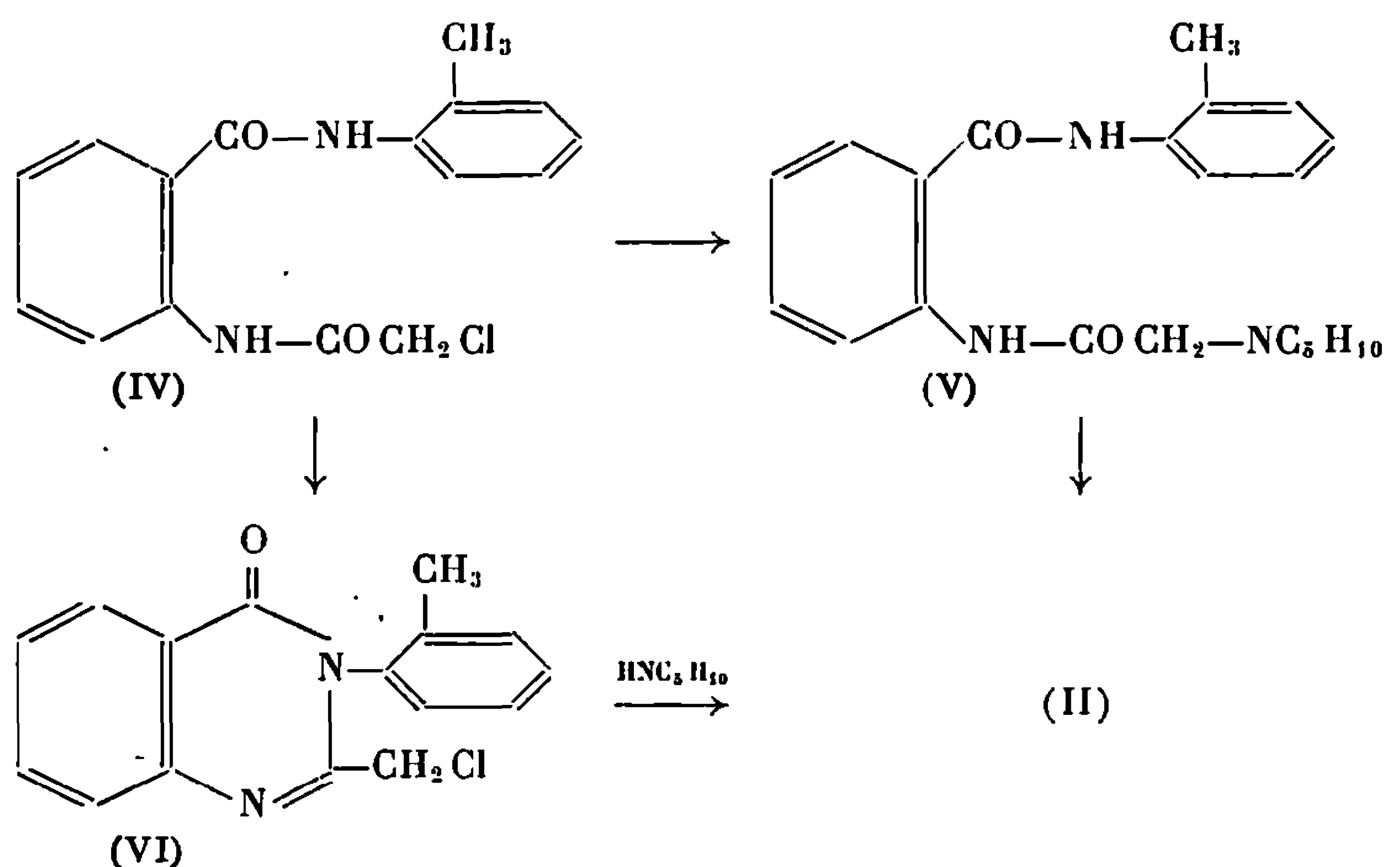
Les premiers essais ont porté sur la synthèse de la N-pentaméthylène aminométhyl-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (II) et de la β-(N-pentaméthylèneamino) éthyl-2 *o*-tolyl-3 dihydro-3.4 quinazoline (III).



Le composé (II) ayant montré une anomalie lors du dosage perchlorique en milieu anhydre, nous l'avons préparé par deux voies différentes afin de confirmer sa structure :

a. L'action du chlorure de chloracétyle sur l'*o*-toluidide de l'acide anthranilique en milieu acétique - acétate de sodium fournit (Rdt 69 %) l'*o* - toluidide de l'acide *o* - chloracétylaminobenzoïque (IV), F 180° ($C_{16}H_{15}ClN_2O_2$, calculé %, C 63,48; H 4,99; N 9,25; Cl 11,71; trouvé %, C 63,28; H 5,25; N 9,27; Cl 11,64). Au reflux du benzène (IV) réagit sur la pipéridine pour conduire à l'orthotoluidide de l'acide *o*-(N-pentaméthylèneamino-acétylamino-benzoïque (V), F 163° ($C_{21}H_{25}N_3O_2$, calculé %, C 71,77; H 7,17; N 11,96; trouvé %, C 72,10; H 7,23; N 12,06) qui peut être également obtenu directement par acylation de l'*o*-toluidide de l'acide anthranilique au moyen de l'acide N-pentaméthylène aminoacétique (méthode aux anhydres mixtes, Rdt 65 %).

La cyclisation de (V), réalisée au mieux par chauffage (6 h) dans l'acide acétique, conduit à la N-pentaméthylène aminométhyl-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (II) (Rdt 83 %), F 88-89° ($C_{21}H_{23}N_3O$, calculé %, C 75,64; H 6,95; N 12,60; O 4,80; trouvé %, C 75,28; H 6,97; N 12,55; O 4,75). D'autres agents souvent utilisés pour effectuer ce type de cyclisation (acide polyphosphorique, anhydride phosphorique et anhydride acétique) n'ont donné que de mauvais rendements. En particulier, le chauffage prolongé de (V) dans l'anhydride acétique provoque une décomposition complexe conduisant à un mélange d'acide acétylanthranilique, F 192° et d'*o*-toluidide du N-pcntaméthylène glycocolle, F 96-98°.



b. La cyclisation de (IV) par chauffage à reflux dans l'acide acétique fournit la chlorométhyl-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (VI), F 108-110° ($C_{16}H_{13}ClN_2O$, calculé %, C 67,49; H 4,60; N 9,84; Cl 12,45; trouvé %, C 67,38; H 4,49; N 9,71; Cl 12,64), déjà sommairement décrite [2] (F 106-108°). Son hydrogènolyse par le charbon palladié à 5 %, en présence de triéthylamine conduit, après absorption d'une mole d'hydrogène, à la méthyl-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline, F 115°. Ce résultat prouve sans ambiguïté la présence du groupement chlorométhyl en 2 dans le composé (VI), qui, traité à reflux dans le benzène par un excès de pipéridine donne le même produit (II), F 88-90° que celui obtenu par la méthode *a*.

La N-pentaméthylène aminométhyl-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline, préparée par les deux voies, présente les mêmes constantes physiques : spectre ultraviolet (alcool 95 %), maximums à 225 nm ($\varepsilon = 30\,000$), 265 nm ($\varepsilon = 10\,250$) et 305 nm ($\varepsilon = 4\,250$), en bon accord avec les données de la littérature sur l'absorption des dérivés de la quinazoline [3]; spectre infrarouge (KBr) : 3 070 cm^{-1} (f) [ν(CH) aromatique]; 2490 et 2 860 cm^{-1} (m) [$\nu(CH_3)$, CH_2], 2 800-2 760 cm^{-1} [$\nu(CH_2)$ pipéridine];

1690 cm^{-1} (F) [ν(C=O)]; spectre R. M. N. : 8 protons aromatiques : massif centré à 7,5.10^{-6}; 7 protons (CH_3 + 4 protons CH_2 α du cycle pipéridine) : massif centré à 2,2.10^{-6}; 6 protons CH_2 ($\beta + \gamma$ pipéridine) : massif centré à 1,4.10^{-6}. Les deux protons du groupement méthylène en 2 ne sont pas équivalents et constituent un système AB, $J_{AB} = 14$ c/s, $\delta_A = 3,07.10^{-6}$, $\delta_B = 3,26.10^{-6}$.

Ces résultats confirment, pour le composé F 88-90°, la structure (II), qui devrait normalement comporter deux basicités dosables par titrimétrie en milieu non aqueux. Cependant, quel que soit le solvant utilisé (acide acétique, dioxane, acétonitrile), le titrage potentiométrique de (II) par l'acide perchlorique n'a permis de mettre en évidence qu'une seule basicité. Cette anomalie ne s'explique pas par une action destructrice des réactifs sur la substance : celle-ci peut être récupérée par alcalinisation des solutions après dosage.

L'application de la méthode *a* à l'anilide de l'acide anthranilique nous a permis de préparer successivement : l'*o*-chloracétylaminobenzanilide, F 190° (Rdt 88 %) ($C_{15}H_{13}ClN_2O_2$, calculé %, C 62,40; H 4,53; N 9,70; trouvé %, C 62,55; H 4,76; N 9,73), l'*o*-N-pentaméthylène aminoacétylaminobenzanilide, F 176° ($C_{20}H_{23}N_3O_3$, calculé %, C 71,19; H 6,87; N 12,45; trouvé %, C 71,32; H 7,10; N 12,48) et la N-pentaméthylène aminométhyl-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline, F 128° ($C_{20}H_{23}N_3O$, calculé %, C 75,21; H 6,63; N 13,16; trouvé %, C 75,27; H 6,86; N 13,09). Cette dernière, comme (II), ne montre qu'une basicité dosable par l'acide perchlorique en milieu anhydre.

Il semble que ce phénomène soit propre aux dérivés alcoylaminométhyl-2 de l'oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline. En effet, nous l'avons retrouvé avec la N-pentaméthylène aminométhyl-2 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline, F 170° déjà décrite [4], dont seule une basicité apparaît lors du dosage en milieu anhydre.

La β-[N-pentaméthylèneamino] éthyl-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (III) a été préparée par une suite de réactions comparables à celles du schéma (*a*) ci-dessus : l'action du chlorure de β-chloropropionyle sur l'*o*-toluidide de l'acide anthranilique en milieu acide acétique-acétate de sodium fournit l'*o*-toluidide de l'acide *o*-(β-chloropropionylamino)-benzoïque (VII), F 173° ($C_{17}H_{17}ClN_2O_2$, calculé %, C 64,46; H 5,41; N 8,84; Cl 11,19; trouvé %, C 64,31; H 5,37; N 8,80; Cl 11,10) qui, par action de la pipéridine en solution benzénique, conduit à l'*o*-toluidide de l'acide *o*-[β-(N-pentaméthylèneamino) propionylamino] benzoïque (VIII), F 114-115° ($C_{22}H_{27}N_3O_2$, calculé %, C 72,30; H 7,45; N 11,50; trouvé %, C 72,31; H 7,64; N 11,56). La cyclisation de (VIII), qui s'effectue aisément par chauffage à reflux (6 h) dans l'anisole, fournit (III), F 121° ($C_{22}H_{25}N_3O$, calculé %, C 76,05; H 7,25; N 12,10; trouvé %, C 75,89; H 7,42; N 11,84; spectre ultraviolet, maximums 225 nm (ε = 28100); 267 nm

(ε = 10 000); 275 nm (ε = 10 150) et 305 nm (ε = 4 400); spectre infrarouge : 1680 cm^{-1} (ν = CO).

Le dosage potentiométrique du composé (III) par l'acide perchlorique en milieu acétique révèle la présence de deux fonctions basiques quantitativement équivalentes, mais de forces différentes. De même, la β-(N-pentaméthylèneamino) éthyl-2 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline, F 148° [4] se titre normalement et présente deux basicités.

(*) Séance du 20 mai 1968.

(1) M. Pesson et D. Richer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 603.
(2) W. Lietz et H. Matties, *Acta Biol. Med. German*, 13, 1964, p. 591.
(3) J. M. Hearn et R. A. Morton, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3318.
(4) V. A. Ahmed et K. S. Narang, *J. Ind. Soc.*, 15, 1938, p. 152.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des ω-halogéno-alkyl-thiophosphoramides. Nouvelle méthode de préparation des oxo-2 thiazaphospholanes et oxo-2 thiazaphosphorinanes.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac, Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

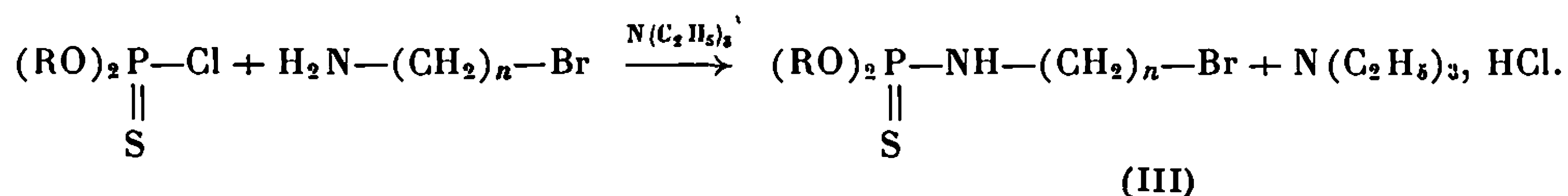
Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation des oxo-2 thiazaphospholanes et oxo-2 thiazaphosphorinanes par cyclisation des ω-halogéno-alkylthiophosphoramides.

Les thiazaphospholanes (I) et les thiazaphosphorinanes (II) sont relativement peu connus. Jusqu'ici, on les obtenait par condensation d'un aminothiol sur un alkyl dichlorophosphate [1].

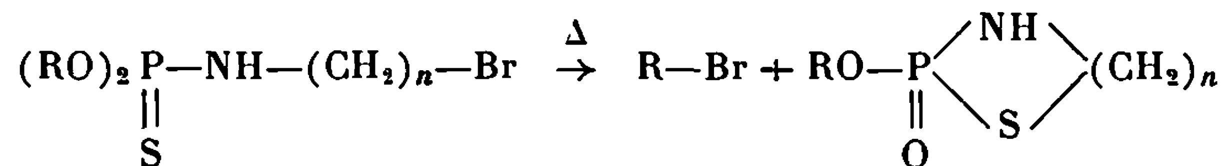


Cette méthode conduit le plus souvent à des mélanges complexes d'où il est difficile de séparer le composé hétérocyclique recherché avec des rendements convenables.

Dans cette Note, nous décrivons une nouvelle méthode de préparation des thiazaphospholanes (I) et des thiazaphosphorinanes (II) à partir des O, O-dialkyl ω-halogéno-alkyl-thiophosphoramides (III). Ces composés ont été obtenus, par condensation dans le chloroforme, d'une amine ω-bromée sur un O, O-dialkyl-thiochlorophosphate en présence d'amine tertiaire.



Les phosphoramides ω-bromés (III) peuvent être ensuite aisément transformés par chauffage en esteramides cycliques (I) ou (II) :

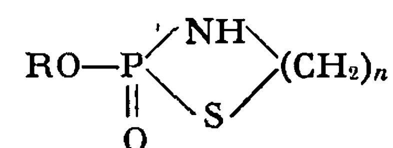


Cette réaction donne de moins bons résultats quand $R = CH_3$. Le composé obtenu, fragile, se décompose à la distillation. Avec les autres termes ($R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9) on obtient le dérivé cyclique avec de bons rendements.

Ces composés ont des points d'ébullition très élevés. Ce qui laisse supposer que l'on doit avoir des associations de type P=O...HN.

Dans les conditions opératoires utilisées, seuls, les thiophosphoramides ω-bromés, par suite de la mobilité de l'halogène, conduisent aux esteramides cycliques (I) et (II).

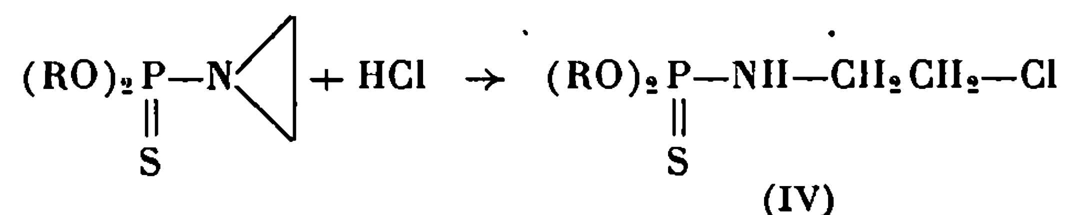
TABLEAU A.



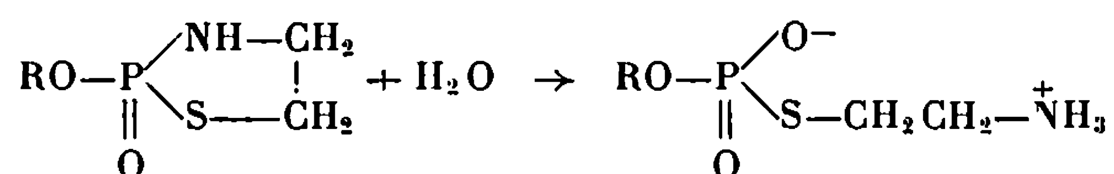
R.	n.	Formule.	Rdt (%).	F (°C) ou É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	N % Calc.	N % Tr.	P % Calc.	P % Tr.	S % Calc.	S % Tr.
CH_3— (*)	2	$C_3H_{10}NO_3PS$	60	F 164	–	8,18	8,02	18,15	18,07	18,20	18,49
C_2H_5—......	2	$C_4H_{10}NO_2PS$	67	139–138/0,02	1,5230	8,38	8,10	18,56	17,96	19,15	18,83
n-C_3H_7—....	2	$C_5H_{12}NO_2PS$	64	140–141/0,02	1,5130	7,73	7,62	17,10	16,78	17,69	17,64
n-C_4H_9—....	2	$C_6H_{14}NO_2PS$	51	148–150/0,02	1,5007	7,19	6,79	15,89	15,69	16,40	15,98
C_6H_5— (*) ...	2	$C_8H_{12}NO_3PS$	80	F 263	–	6,02	6,17	13,30	13,29	13,72	14,25
C_2H_5—......	3	$C_5H_{12}NO_2PS$	71	137–138/0,02 (solide à bas point de fusion)	1,5231	–	–	17,10	16,78	17,69	17,82
n-C_3H_7—.....	3	$C_6H_{14}NO_2PS$	65	140–141/0,02	1,5160	–	–	15,89	15,82	16,40	16,56
C_6H_5—......	3	$C_9H_{12}NO_2PS$	52	F 152	–	6,12	6,11	13,52	13,49	13,97	14,29

(*) Composé instable. Nous avons isolé le produit d'hydrolyse plus stable.

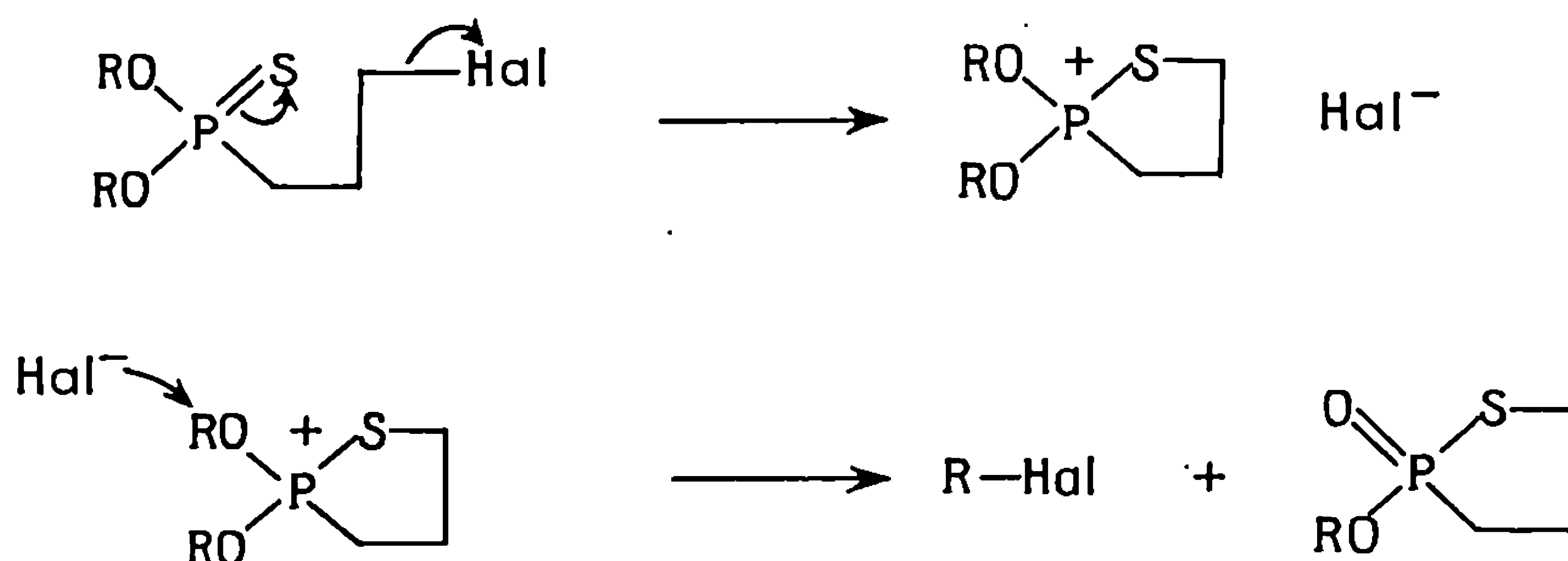
Les thiophosphoramides β-chlorés (IV), obtenus par action de l'acide chlorhydrique sur un dialkyl N-éthylène thiophosphoramide, conduisent également aux phosphoramides cycliques (I). Toutefois, la cyclisation s'effectue à température plus élevée que dans le cas des dérivés bromés, ce qui a pour effet de provoquer des réactions secondaires abaissant notablement le rendement :



Les thiazaphospholanes (I) s'ouvrent très rapidement en milieu aqueux, conduisant au sel interne [2] :



Le mécanisme le plus probable de cette réaction de cyclisation serait une attaque nucléophile du soufre sur le carbone porteur de l'halogène.



L'anion déplacé réagit ensuite sur un groupement alkyl du phosphonium intermédiaire.

Les composés obtenus sont rassemblés dans le tableau A.

Les études physicochimiques, infrarouge et R. M. N. du proton et du phosphore, ont confirmé la structure des composés obtenus.

Dans une prochaine publication, nous montrerons que cette méthode de synthèse peut être étendue à la préparation d'esteramides cycliques substitués sur le cycle.

(*) Séance du 13 mai 1968.

(1) O. M. Friedman, Z. B. Papanastassiou, R. S. Levi, H. R. Till Jr et W. M. Whaley, *J. med. Chem.*, 6, 1963, p. 82; B. Buchner et G. C. Curtis, Brevet U. S. n° 3.285.999.

(2) H. Arnold et F. Bourseaux, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 539.

(Centre Marcel Delépine, Chimie organique du phosphore, C. N. R. S., D. R. M. E., Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des hydrogéno- et halogénogermacyclobutanes, et réactivité vis-à-vis des réactifs nucléophiles.* Note (*) de

MM. **Pierre Mazerolles**, **Jacques Dubac** et **Michel Lesbre**, présentée par M. Henri Normant.

Les hydrogénogermacyclobutanes, dont la synthèse est décrite, permettent des réactions de substitution sur l'hétéroatome et des réactions d'addition sur des hydrocarbures insaturés, plus aisément que les alcoylgermanes. Les germacyclobutanes, qui résistent aux halogénures d'alcoyle et aux organomagnésiens, sont ouverts par les réactifs nucléophiles forts tels que les alcoolates, les organolithiens et l'hydrure $LiAlH_4$.

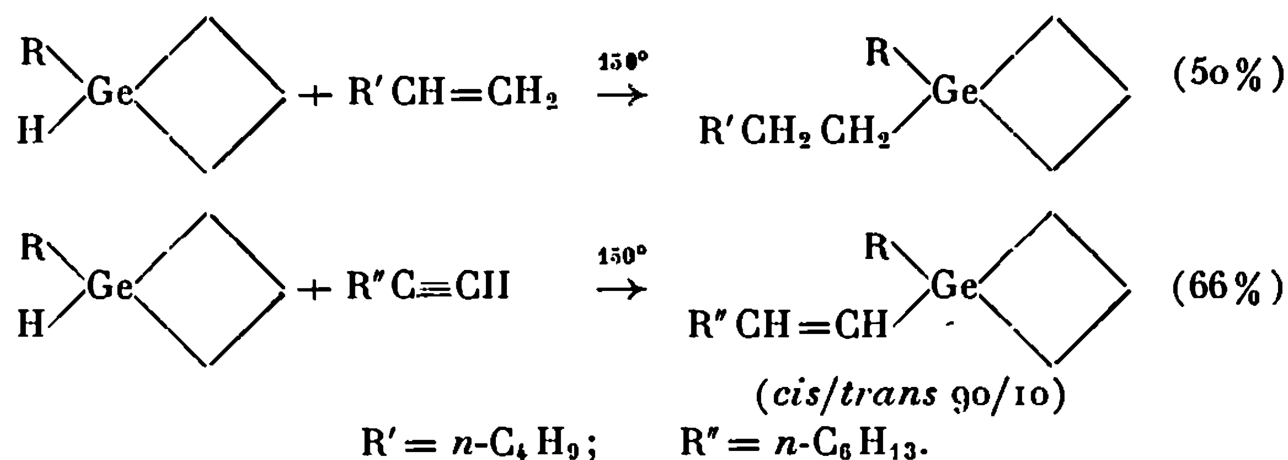
La synthèse des hydrogénogermacyclobutanes est réalisée en deux étapes à partir du butylchlorogermane : addition de cet hydrure au chlorure d'allyle (ou de méthallyle), puis cyclisation par le sodium suivant une méthode que nous avons déjà décrite ([1]) :

$RGeHCl(CH_2)_3Cl \xrightarrow[\text{toluène}]{Na}$ R(H)Ge< cyclobutane (45 %)

$RGeHClCH_2CH(CH_3)CH_2Cl \xrightarrow[\text{toluène}]{Na}$ R(H)Ge< cyclobutane —CH_3 ([2]) (20 %)

Nous avons observé une instabilité thermique de ces composés dès 150°, mais aussi une réactivité accrue de la liaison Ge—H par rapport aux autres hydrogénogermanocycloalcanes ([4]) et aux trialcoylgermanes ([5]).

L'addition aux alcènes et aux alcynes peut être réalisée sans catalyseur :



(*cis/trans* 90/10)

$R' = n\text{-}C_4H_9$; $R'' = n\text{-}C_6H_{13}$.

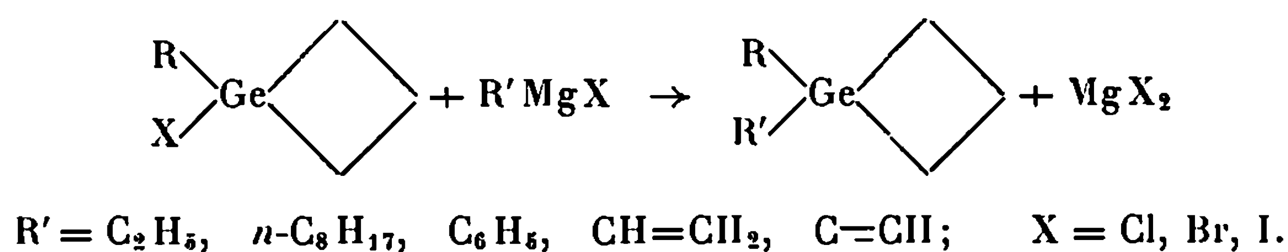
En utilisant le pouvoir réducteur accentué de ces hydrures, on accède aux halogénogermacyclobutanes :

R(H)Ge< cyclobutane $+ CCl_4 \xrightarrow[(90\%)]{\text{reflux}}$ R(Cl)Ge< cyclobutane $+ CHCl_3$

R(H)Ge< cyclobutane $+ R'X \xrightarrow[(80\%)]{\text{reflux}}$ R(X)Ge< cyclobutane $+ R'H$

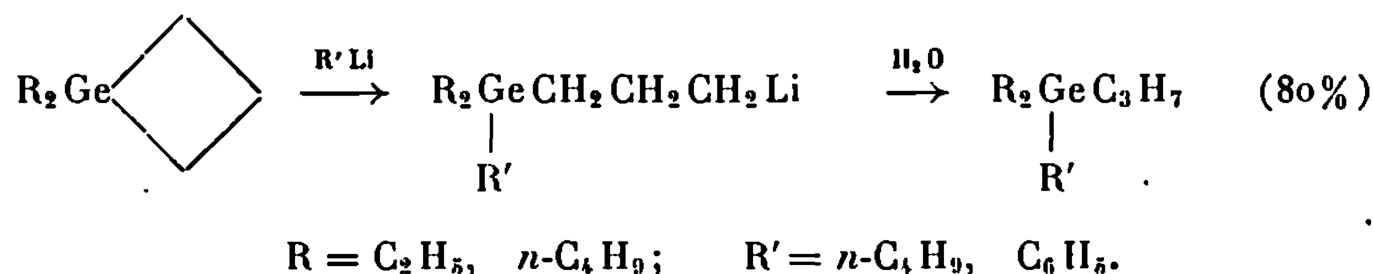
$R'X = n\text{-}C_6H_{13}Br$, CH_3I.

Nous avons obtenu d'autres réactions de substitution par les organomagnésiens :

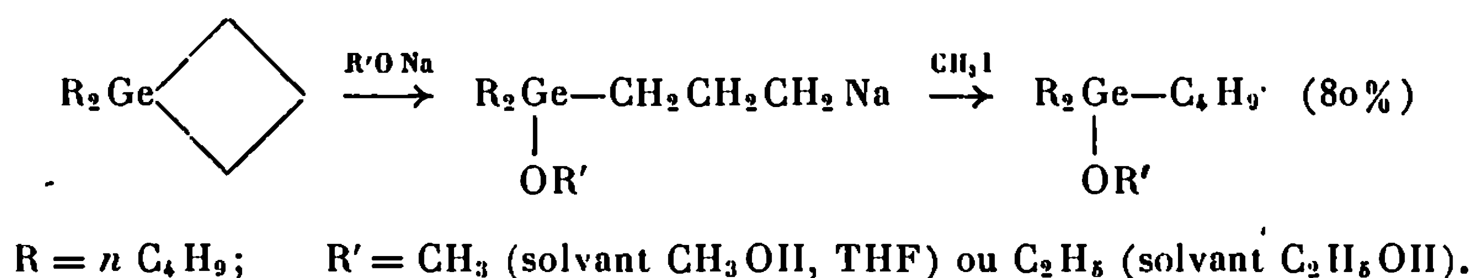


$R' = C_2H_5$, $n\text{-}C_8H_{17}$, C_6H_5, $CH{=}CH_2$, $C{\equiv}CH$; $X = Cl, Br, I$.

Par contre, les réactifs fortement nucléophiles provoquent la rupture du cycle :

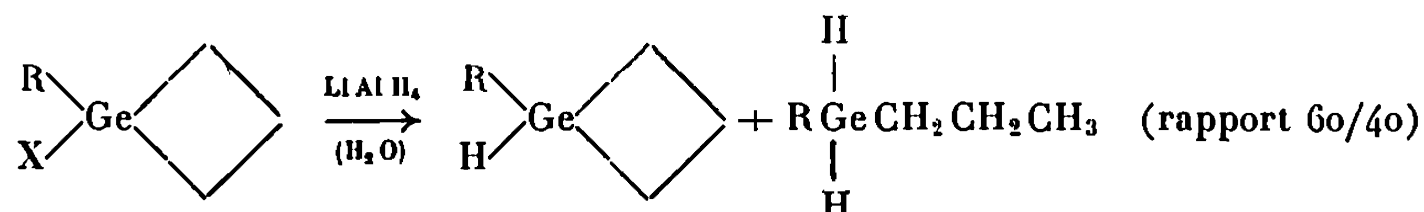


$R = C_2H_5$, $n\text{-}C_4H_9$; $R' = n\text{-}C_4H_9$, C_6H_5.

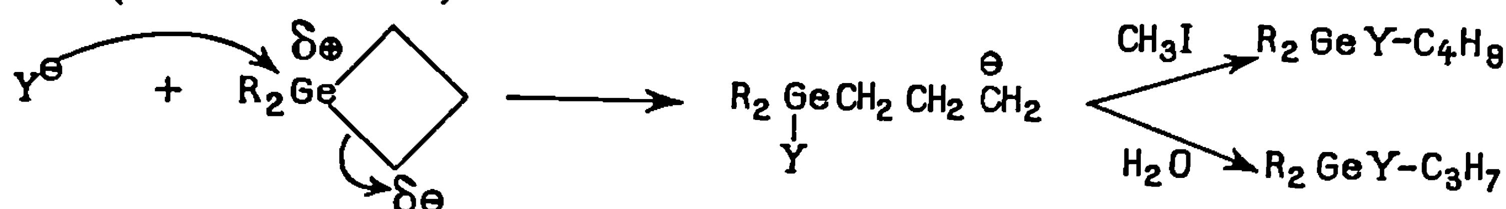


$R = n\ C_4H_9$; $R' = CH_3$ (solvant CH_3OH, THF) ou C_2H_5 (solvant C_2H_5OH).

L'hydrure $LiAlH_4$, au reflux de l'éther, donne partiellement une rupture de cycle :



Ces réactions d'ouverture du cycle sont des additions nucléophiles sur l'atome de germanium, le carbanion intermédiaire ayant été mis en évidence, soit par protonation, soit par alcoylation :



Données spectrales. — Les spectres infrarouges montrent la bande $\nu(Ge{-}H)$ des hydrogénogermacyclobutanes vers 2 020 cm^{-1} et l'absorption caractéristique (1) des germacyclobutanes (1110-1120 cm^{-1}). Les spectres de R. M. N., en solution dans le tétrachlorure de carbone (ou le benzène pour les hydrures), indiquent la présence de protons cyclobutaniques CH_2 ($\delta\alpha = 1{,}4.10^{-6}$, $\delta\beta = 2{,}2.10^{-6}$), CH ($\delta\beta = 2{,}6.10^{-6}$) et GeH ($\delta = 5.10^{-6}$) dont les signaux sont nettement déplacés vers les champs faibles.

Les principales constantes physiques des nouveaux composés organogermaniques ([6]) sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	É (°C)/mmHg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.
RGeHCl $(CH_2)_3Cl$	137/17	1,2795	1,4876
RGeHClCH$_2$CH(CH_3)CH$_2$Cl	137/15	1,2558	1,5008
C_3H_6GeHR	70/25	1,0879	1,4781
C_4H_8GeHR	61/15	1,0361	1,4701
C_3H_6GeClR	94/18	1,1912	1,4900
C_3H_6GeBrR	107/18	1,4520	1,5157
C_3H_6GeIR	121/18	1,6358	1,5558
C_4H_8GeIR	109/15	1,5431	1,5410
C_3H_6GeRC_2H_5	75/13	1,0401	1,4720
C_3H_6GeRC_8H_{17}	103/0,3	0,9799	1,4738
C_3H_6GeRCH=CH$_2$	80/18	1,0560	1,4825
C_3H_6GeRC≡CH	67/10	1,0795	1,4822
C_4H_8GeRC_6H_5	82/0,05	1,0909	1,5355
C_3H_6GeRCH=CHC_6H_{13}	75/0,1	1,0096	1,4828
$(C_2H_5)_2$RGeC_3H_7	92/10	0,9629	1,4504
$(C_2H_5)_2C_6H_5$GeC_3H_7	119/10	1,0700	1,5108

(*) Séance du 20 mai 1968.

([1]) P. MAZEROLLES, J. DUBAC et M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 35.

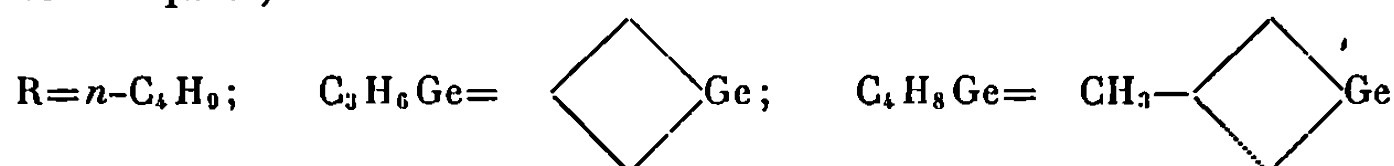
([2]) Dans le cas du butyl-1 méthyl-3 germacyclobutane nous n'avons pu caractériser qu'un isomère cyclanique; la position du signal du proton tertiaire cyclobutanique n'étant pas modifiée lorsqu'on substitue l'atome d'hydrogène sur le germanium par un atome anisotrope (iode), il s'agit vraisemblablement de l'isomère *trans*. Le proton tertiaire dans l'isomère « *cis* » subirait un déplacement important vers les champs faibles ([3]).

([3]) J. M. CONIA et J. SALAUN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2751.

([4]) P. MAZEROLLES et J. DUBAC, *Comples rendus*, 257, 1963, p. 1103.

([5]) J. SATGÉ, *Ann. Chim.* (Paris), 6, 1961, p. 519.

([6]) Les résultats d'analyse (C, H, X) de ces composés sont en très bon accord avec les formules indiquées,

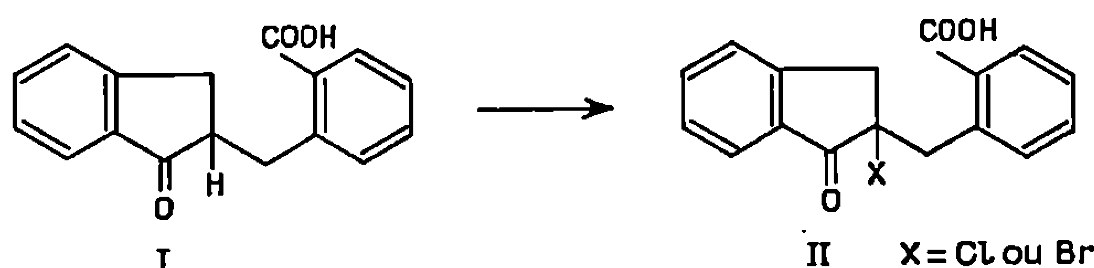


(*Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. des Organogermanes, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rétention d'activité optique lors de l'halogénation de cétones optiquement actives* (II) *: cas de l'o-carboxybenzyl-2 tétralone-1.* Note (*) de Mlle **Maya Dvolaitzky**, Mme **Marie Jacqueline Luche-Ronteix** et Mlle **Andrée Marquet**, présentée par M. Henri Normant.

La chloration de l'o-carboxybenzyl-2 tétralone-1 optiquement active par le chlore dans le chloroforme s'effectue avec rétention d'activité optique partielle.

Nous avons, dans une Note précédente [1], confirmé les travaux de Leuchs [2] concernant l'halogénation de l'o-carboxybenzyl-2 indanone-1 optiquement active (I), par le chlore ou le brome dans le chloroforme : la cétone α-halogénée obtenue (II) est optiquement active.

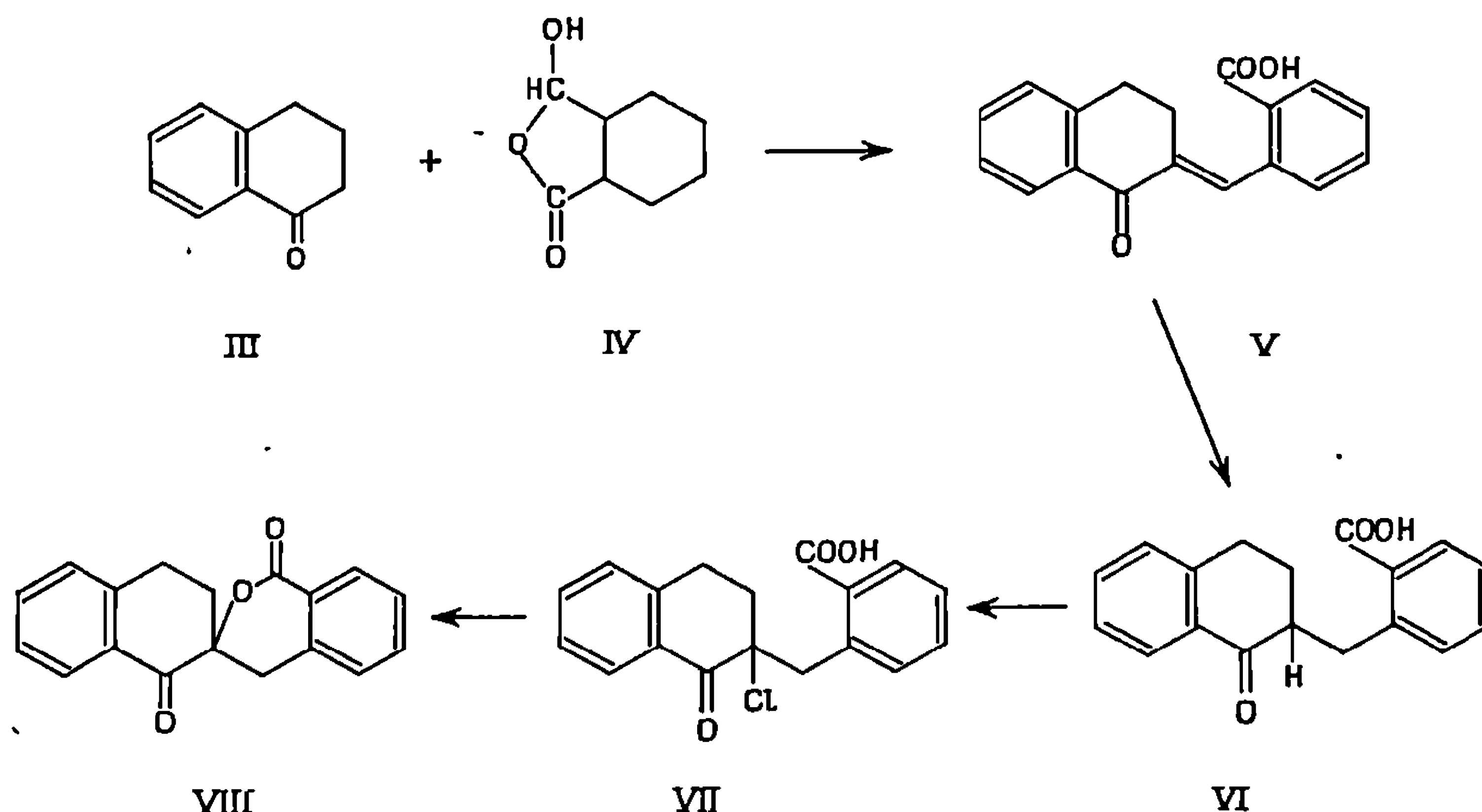


Ce résultat appelait l'étude d'autres exemples. La rétention d'activité optique observée remettant en cause le passage par l'énol communément admis pour l'halogénation, il était en particulier intéressant de voir si la taille du cycle, qui conditionne la facilité d'introduction d'une double liaison énolique, a une influence sur le rendement optique de la réaction. C'est pourquoi nous avons étudié la chloration de l'o-carboxybenzyl-2 tétralone-1 (VI).

La condensation, en présence de soude, de la tétralone-1 (III) avec l'acide phtalaldéhydique (IV) conduit au composé éthylénique (V) qui, par hydrogénation en présence de palladium sur charbon, fournit le céto-acide cherché (VI). F 119-120°. Le dédoublement s'effectue aisément. Après une seule cristallisation du sel de brucine dans l'acétone contenant 1 % d'eau, on obtient avec un rendement de 82 % un sel correspondant à un acide [α] — 20°,2 ($c = 1,0$). Le pouvoir rotatoire maximal observé après plusieurs cristallisations du sel de brucine est [α] — 27°,7 ($c = 1,3$). Si l'on admet que cette valeur est proche du pouvoir rotatoire théorique, on voit que l'on obtient plus de 50 % de l'antipode gauche et que l'on a affaire à un nouvel exemple de transformation asymétrique du second ordre [3], phénomène déjà observé avec le composé (I).

La chloration d'une solution chloroformique environ 0,15 mole/l d'un échantillon de (VI) [α] — 23°,3 ($c = 1,0$), avec 10 équiv de chlore, fournit un produit chloré (VII) [α] + 0°,45 ($c = 1,2$).

Étant donné l'imprécision due à la faible valeur du pouvoir rotatoire et la difficulté de purifier ce produit, il a été transformé directement en spirolactone (VIII) par le bicarbonate de sodium. Débarrassée de traces d'impuretés par chromatographie sur plaque, cette lactone a un pouvoir



rotatoire [α] + 4°,4 (c = 1,2). La méthode calorimétrique de Fouquey et Jacques ([4]) indique pour cet échantillon une pureté optique de 25 %. Après plusieurs recristallisations dans le méthanol, nous avons pu obtenir la lactone (VIII), avec un pouvoir rotatoire constant [α] + 19°,5 (c = 0,8), F 188-189°. Les deux résultats sont donc en très bon accord. Si l'on admet que la formation de la lactone à partir du dérivé chloré (VII) se fait de manière stéréospécifique (avec inversion de configuration), on peut évaluer le rendement optique de la chloration à 27 % environ.

Remarquons que, dans les mêmes conditions de concentration, la chloration de (I) se fait avec un rendement optique d'environ 50 %.

Cette différence, qui nous semble significative, doit être prise en considération pour l'interprétation de phénomène dont nous poursuivons l'étude par ailleurs.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme, avec un polarimètre « Perkin-Elmer » (modèle 141) à 578 mμ et 22°.

(*) Séance du 20 mai 1968.

([1]) M. J. Ronteix et A. Marquet, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 5801.
([2]) H. Leuchs, *Ber.*, 46, 1913, p. 2435 et 48, 1915, p. 1015.
([3]) E. L. Eliel, *Steochemistry of carbon compounds*, Me Graw-Hill Book Company, 1962, p. 63.
([4]) C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4009.

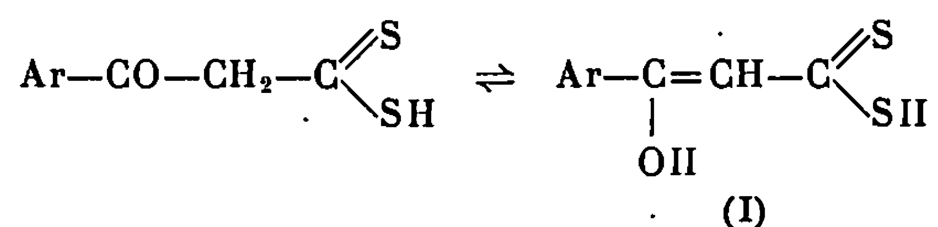
(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, associé au C.N.R.S. Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des dithioacides β-cétoniques et de leurs dérivés diméthylés avec les arylamines primaires.* Note (*) de M[lle] **Françoise Clesse**, M[me] **Michèle Le Goff** et M. **Hervé Quiniou**, présentée par Normant.

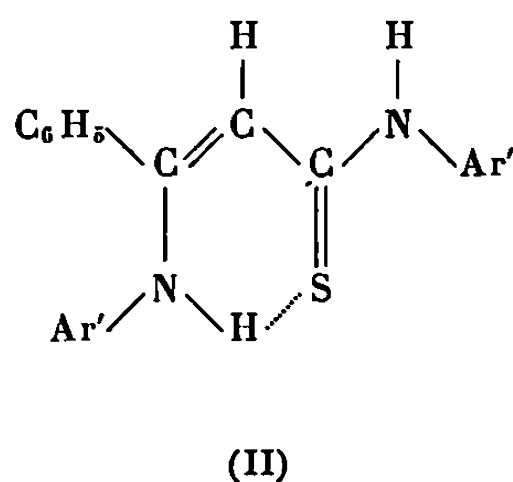
La réaction de l'acide (hydroxy-3 phényl-3) propène-2 dithioïque sur les arylamines primaires conduit aux N-aryl arylamino-3 phényl-3 propène-2 thioamides, à la phényl-5 dithiole-1.2 thione-3 et au bis (benzoylméthylène)-3.5 trithiolanne-1.2.4. La réaction des aryl-1 bis (méthylthio)-3.3 propène-2 ones-1 sur les arylamines primaires fournit principalement les aryl-1 diarylamino-3.3 propène-2 ones-1 qui ne semblent pas avoir été décrites.

Cette Note rapporte les premiers résultats d'une étude portant sur la réactivité des groupements —OH, —SH, $—SCH_3$ et >C=O des dithioacides β-cétoniques et de leurs dérivés méthylés vis-à-vis des arylamines.

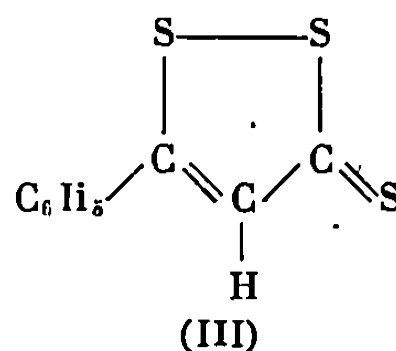
1. Les dithioacides β-cétoniques (I) sont obtenus par condensation du sulfure de carbone sur les arylméthyleétones selon [3] :



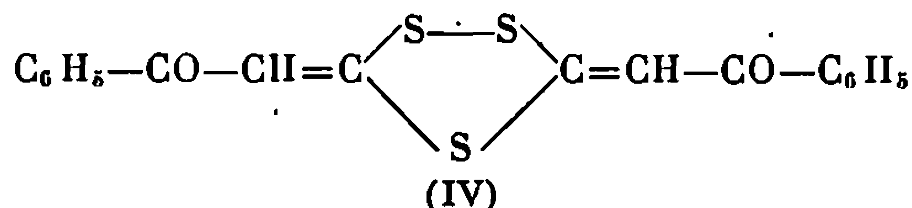
L'acide (hydroxy-3 phényl-3) propène-2 dithioïque (I) : $Ar = C_6H_5$ réagissant sur les arylamines, en solution benzénique, fournit les N-aryl arylamino-3 phényl-3 propène-2 thioamides (II), la phényl-5 dithiole-1.2 thione-3 (III) et le bis(benzoylméthylène)-3.5 trithiolanne-1.2.4 (IV) :



(II)



(III)

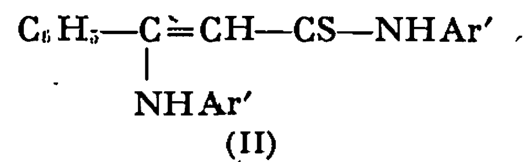


(IV)

Ces composés ont été séparés par chromatographie sur alumine neutre.

La structure des composés (II) a été suggérée par leurs spectres infrarouge et de R. M. N. Les spectres infrarouges ne font apparaître aucune absorption entre 1600 et 1700 cm^{-1} et permettent d'écarter vraisembla-

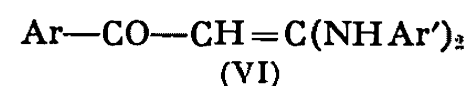
TABLEAU I.



(II)

Ar′.	Formule brute.	F (°C).	Analyse. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.	S % calc.	S % tr.
C_6H_5	$C_{21}H_{18}N_2S$	192	76,32	76,22	5,49	5,77	8,48	8,43	9,70	9,32
p-$CH_3C_6H_4$	$C_{23}H_{22}N_2S$	208-209	77,05	76,98	6,18	6,26	7,81	7,85	8,94	8,98
p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{23}H_{22}N_2O_2S$	170-171	70,74	70,80	5,68	5,69	7,17	7,32	8,21	8,19

TABLEAU II.

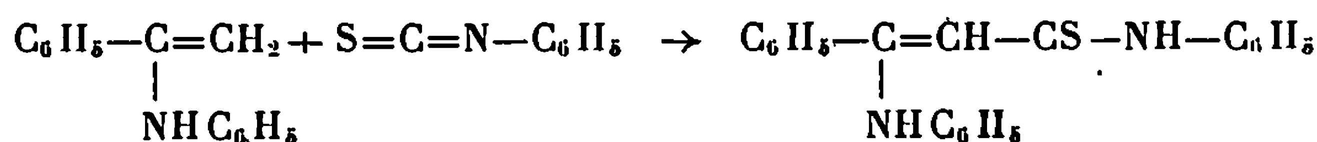


(VI)

Ar.	Ar′.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.
C_6H_5	C_6H_5	$C_{21}H_{18}N_2O$	128	66	80,22	80,73	5,77	5,83	8,91	9,07
C_6H_5	p-$CH_3C_6H_4$	$C_{23}H_{22}N_2O$	148-149	37	80,67	80,80	6,47	6,61	8,18	8,42
C_6H_5	o-$CH_3C_6H_4$	$C_{23}H_{22}N_2O$	131-132	30	80,67	80,52	6,47	6,65	8,18	8,21
C_6H_5	m-$CH_3C_6H_4$	$C_{23}H_{22}N_2O$	128	71	80,67	80,53	6,47	6,48	–	–
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{23}H_{22}N_2O_3$	106-108	66	73,77	73,90	5,92	5,98	7,48	7,56
p-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	$C_{22}H_{20}N_2O_2$	163	53	76,72	77,10	5,85	6,00	8,13	8,17
p-ClC_6H_4	C_6H_5	$C_{21}H_{17}ClN_2O$	187-188	46	72,30	72,56	4,91	4,90	8,03	8,27
S	C_6H_5	$C_{19}H_{16}N_2OS$	116-117	39	71,22	71,29	5,03	4,88	–	–

blement l'éventualité d'une structure énamine-thiol —N=C—C=C—SH.

Le spectre de R. M. N. du phényl-3 *p*-toluidino-3 N-(*p*-tolyl) propène-2 thioamide (II) : Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$, interprété par comparaison avec le spectre de la diphényl-1.3 *p*-toluidino-3 propène-2 thione-1 [1] est en bon accord avec la structure proposée. La structure d'un composé (II) : l'anilino-3 phényl-3 N-phényl propène-2 thioamide : Ar' = C_6H_5, a de plus été confirmée par réaction de l'isothiocyanate de phényle sur l'anilino-1 phényl-1 éthylène [2] :



Le rendement en composé (II) ne dépasse pas 27 %.

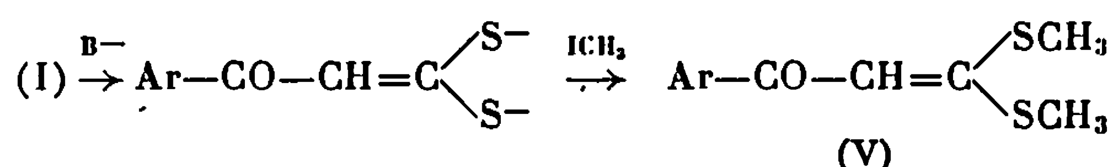
Le composé (III) fond à 125° [3].

Le composé (IV) a été désulfuré par le nickel de Raney en solution éthanolique. Le liquide résultant a été soumis à une chromatographie en phase vapeur : le pic principal correspond à la phényl-1 propanone-1. La structure (IV) a finalement été établie au moyen d'un mode de préparation connu : oxydation par l'acide sulfurique de l'acide (hydroxy-3 phényl-3) propène-2 dithioïque [4].

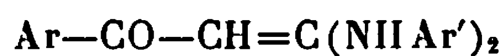
Bis (benzoylméthylène)-3.5 *trithiolanne*-1.2.4. Aiguilles jaunes fondant à 225-227°.

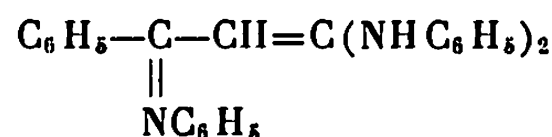
Analyse : $C_{18}H_{12}O_2S_3$, calculé %, C 60,64; H 3,39; S 26,98; trouvé %, C 60,67; H 3,35; S 26,90.

2. La diméthylation de l'anion correspondant au dithioacide (I) fournit l'aryl-1 bis(méthylthio)-3.3 propène-2 one-1 (V) [3] :



En solution acétique, les arylamines réagissant sur les dérivés (V) fournissent principalement les aryl-1 diarylamino-3.3 propène-2 ones-1 (VI). La réaction de l'aniline en excès sur la bis(méthylthio)-3.3 phényl-1 propène-2 one-1 (V) : Ar = C_6H_5 a aussi fourni de petites quantités de dianilino-1.1 phényl-3 phénylimino-3 propène-1 (VII).





La structure des composés (VI) et (VII) a été déduite de leurs spectres infrarouges et de R. M. N.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

Dianilino-1.1 *phényl*-3 *phénylimino*-3 *propène*-1. — Cristaux blancs fondant à 220°.

Analyse : $C_{27}H_{23}N_3$, calculé %, C 83,26; H 5,95; N 10,79; trouvé %, C 83,43; H 5,98; N 10,78.

(*) Séance du 17 juin 1968.

(1) G. Duguay, Communication personnelle.

(2) J. Moszew, A. Inasinski, K. Kubiezek et J. Zawrzykraj, *Roczniki Chem.*, 34, 1960, p. 1169.

(3) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398.

(4) A. Thuillier, *Thèse*, Caen, 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 6 mai 1968.)

Note présentée le 29 avril 1968, de MM. *Jean Étourneau* et *Roger Naslain*, Sur quelques nouvelles phases riches en bore dans le système bore-thorium :

Page 1453, 1re ligne après le tableau I, *au lieu de* Th_6B, *lire* ThB_6;
» » 6e ligne, *au lieu de* $a = 4{,}115_5 \pm 0{,}0005$ Å, *lire* $a = 4{,}1105 \pm 0{,}0005$ Å.
» 1454, 3e ligne, *au lieu de* haxaborures, *lire* hexaborures.



FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE SIXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 266.

JANVIER-JUIN 1968.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Cinétique chimique.

Thermochimie.

Physique macromoléculaire.

CHIMIE

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie organique.

II. — AUTEURS.

179401-68. — Imp. GAUTHIER-VILLARS. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.